

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

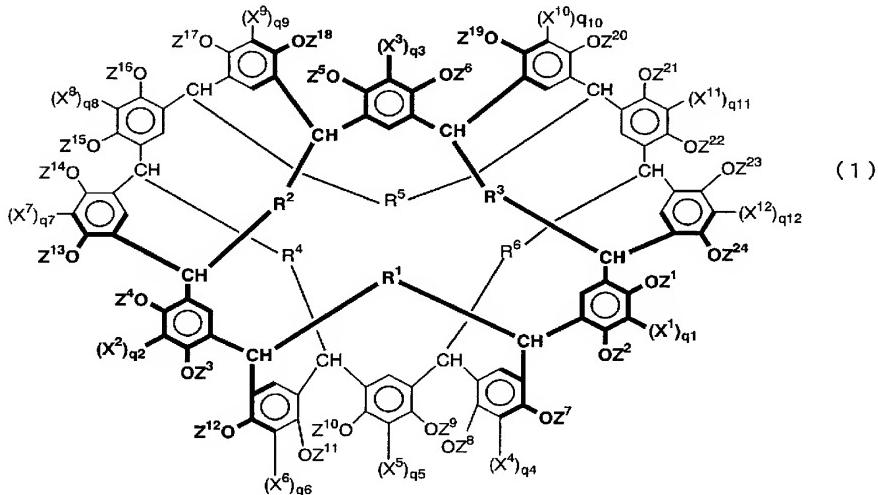
(10)国際公開番号
WO 2005/075398 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 39/17, 37/20, C08G 8/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001717
- (22) 国際出願日: 2005年2月4日 (04.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-028400 2004年2月4日 (04.02.2004) JP
特願2004-028404 2004年2月4日 (04.02.2004) JP
特願2004-036530 2004年2月13日 (13.02.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP). 学校法人神奈川大学 (KANAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2218686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西久保 忠臣 (NISHIKUBO, Tadatomi) [JP/JP]; 〒2510875 神奈川県藤沢市本藤沢三丁目6番8号 Kanagawa (JP). 工藤 宏人 (KUDO, Hiroto) [JP/JP]; 〒2440813 神奈川県横浜市戸塚区舞岡町3544-1-3 O 1 Kanagawa (JP). 三谷 浩司 (MITANI, Kouji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

/統葉有/

(54) Title: CALIXARENE COMPOUND, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, INTERMEDIATE THEREFOR, AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: カリックスアレーン系化合物、その製造方法、その中間体及びその組成物



(57) Abstract: A novel calixarene compound which is expected to be used as a clathrate compound and which, after incorporation of a functional group thereto, is usable in curable compositions or photoresists or as a clathrate compound. The calixarene compound is represented by the formula (1). [Chemical formula 1] (1) (In the formula, R¹ to R⁶ each independently represents C₁₋₈ (un)substituted alkylene; X¹ to X¹² each independently represents C₁₋₁₀ (un)substituted alkyl, C₂₋₁₀ (un)substituted alkenyl, C₂₋₁₀ (un)substituted alkynyl, C₇₋₁₀ (un)substituted aralkyl, C₁₋₁₀ (un)substituted alkoxy, or (un)substituted phenoxy; Z¹ to Z²⁴ each independently represents hydrogen, a group having a polymerizable functional group, a group having an alkali-soluble group, or substituted alkyl in which the alkyl chain has 1 to 8 carbon atoms, provided that two adjacent Z's may be bonded to each other to form C₁₋₈ (un)substituted alkylene; and q¹ to q¹² each independently is 0 or 1.)

/統葉有/

WO 2005/075398 A1



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (57) 要約: 包摂化合物としての利用が期待でき、官能基の導入により硬化性組成物やフォトレジストへの利用及び包摂化合物としての利用が可能な新規なカリックスアレーン系化合物、その製造方法及びその中間体並びにその組成物を提供する。式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物を提供する。【化1】(式中、R¹～R⁶は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; X¹～X¹²は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; Z¹～Z²⁴は相互に独立に、水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表す; q¹～q¹²は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

明 細 書

カリックスアレーン系化合物、その製造方法、その中間体及びその組成物 技術分野

[0001] 本発明は、カリックスアレーン系の新規な化合物、その製造方法、その中間体及びその組成物に関し、特に包摂化合物等としての利用が期待でき、官能基の導入による機能化が容易なカリックスアレーン系の新規な化合物、その製造方法及びその中間体、並びに硬化性組成物やレジストへの利用及び包摂化合物としての利用が期待できる新規なカリックスアレーン系化合物(誘導体)及びその誘導体を含む硬化性やレジスト用の組成物に関する。

背景技術

[0002] カリックスアレーン系化合物は、一般にはフェノール、レゾルシノール等のフェノール系化合物とアルデヒド系化合物の縮合により得られる環状オリゴマーである。近年、カリックスアレーン系化合物はホストゲスト化学の分野においてクラウンエーテル、シクロデキストリンに次ぐ、第三の包接化合物として注目されている。

[0003] カリックスアレーン系化合物は、通常一分子内に多くの水酸基を有し、熱的安定性に優れ、高いガラス転移温度と高融点を有すること、また構造によっては成膜性を有することから、優れた機能性材料として注目されている。例えば、p-メチルカリックス[6]アレーンヘキサセテートを用いた電子線ネガ型フォトレジストへの応用(例えば、非特許文献1参照)や、カリックス[4]レゾルシンアレーン、架橋剤、光酸発生剤に基づくアルカリ現像型のネガ型フォトレジストへの応用(例えば、非特許文献2参照)等が報告されている。またカリックスアレーン系化合物を高性能な光硬化材料へ応用することを目的とした、ラジカル重合性官能基、カチオン重合性官能基の導入、及び高解像度のレジスト材料への応用を目的とした保護基の導入によるカリックスアレーン系誘導体の合成及びその光反応特性についての評価が報告されている(例えば、非特許文献3、4及び5参照)。また、種々のカチオン重合性官能基を有するp-アルキルカリックス[n]アレーン誘導体の合成とその光カチオン重合についての検討が報告されている(例えば、非特許文献6参照)。

- [0004] また、カリックスアレーン系化合物の中でもレゾルシノール系化合物とアルデヒド系化合物との縮合物であるカリックスレゾルシノールアレーン系化合物については、大きなゲストの包接を目的とした検討が種々なされており、レゾルシノール環の化学修飾により空孔をより大きく、深くした誘導体が数多く合成されている。
- [0005] 例えば、隣り合うレゾルシノール環の水酸基対を共有結合で架橋するとコーン配座が強固に固定されたかご型のキャビタンドが得られる。このような架橋法として、ジハロメタンを用いるアルキル化(非特許文献7参照)、ジアルキルジクロロシランを用いたシリル化(非特許文献8参照)などが報告されている。また、レゾルシノール系化合物として、CHO(非特許文献9参照)、OH(非特許文献10参照)、CO₂R(非特許文献11参照)等の官能基を有する誘導体を用いた例が報告されている。更に、適當な官能基を持つ2種類以上のキャビタントをS_N2反応により連結するとカプセル型のカルセランドが得られることも報告されている(非特許文献12参照)。しかし、これらのキャビタント類は反応性基が残っていないために、更なる化学修飾が困難である。
- [0006] 非特許文献1:Y. Ochiai, S. Manako, H. Yamamoto, T. Teshima, J. Fujita, E. Nomura:J. Photopolymer. Sci. Tech. 13, 413(2000)
非特許文献2:T. Nakayama, M. Nomura, K. Haga, M. Ueda:Bull. Chem. Soc. Jpn. , 71, 2979(1998)
非特許文献3:T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo, K, Tsutsui, :J. Polym. Sci. Part. Part A. Polym. Chem, 39, 1293(2002)
非特許文献4:T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo:Polym J. , 35, 213(2003)
非特許文献5:T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo:Am. Chem. Soc , 31, 363
非特許文献6:K. Tsutsui, S. Kishimoto, A. Kameyama, T. Nishikubo:Poly m. Prep. Jpn. , 37, 1805(1999)
非特許文献7:J. R. Moran, S. karbach, and D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. , 104, 5826, (1982).
非特許文献8:D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, and K. N.

Trueblood, J, Am. Chem. Soc., 107, 2574, (1985)

非特許文献9:M. L. C. Quan, and D. J. Cram, J, Am. Chem. So c., 113, 2754, (1991)

非特許文献10:J. C. Sherman, and D. J. Cram, J, Am. Chem. So c., 111, 4527, (1989)

非特許文献11:J. C. Sherman and D. J. Cram, J, Am. Chem. So c., 111, 4527, (1989)

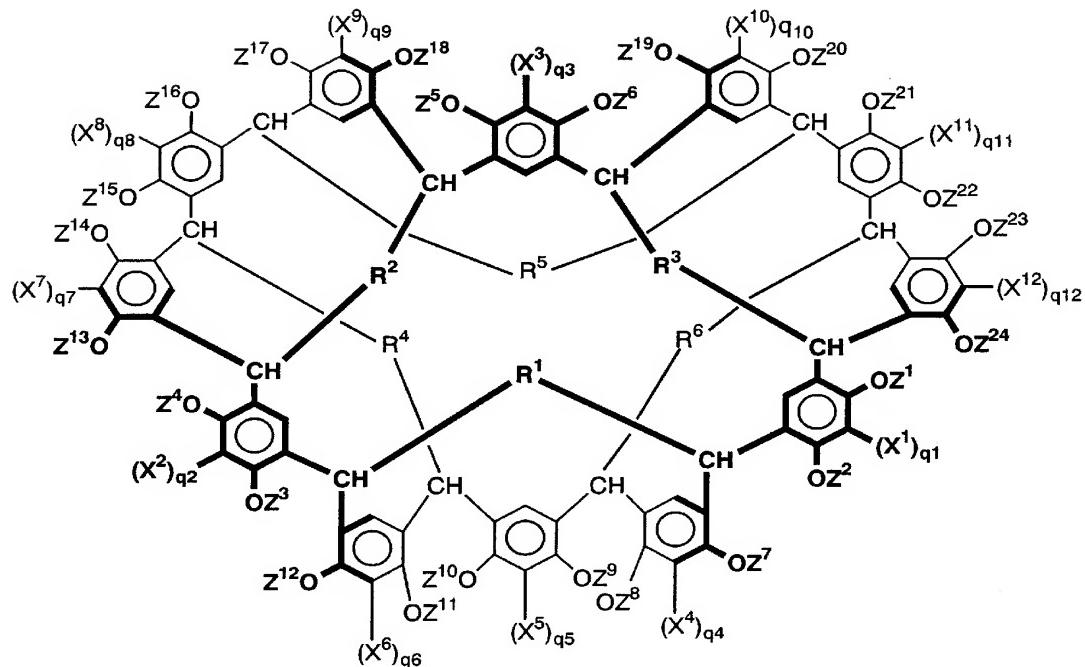
非特許文献12:P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Vegg el, W. . Hoorn, and D. N. Reinhoudt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1292, (1994)

発明の開示

[0007] 本発明は、カルセランドのような立体構造を有するカリックスアレーン系の新規な化合物であって化学修飾が容易な化合物、その製造方法及びその中間体、並びに上記カリックスアレーン系化合物の誘導体であって硬化性組成物やフォトレジストへの利用及び包摂化合物としての利用が可能な新規なカリックスアレーン系化合物(誘導体)及びこの誘導体を用いた組成物を提供することを特徴とする。

[0008] 即ち、本発明は、式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物を提供するものである。

[化1]



(1)

(式中、 R^1 ～ R^6 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; X^1 ～ X^{12} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; Z^1 ～ Z^{24} は相互に独立に、水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し; q^1 ～ q^{12} は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

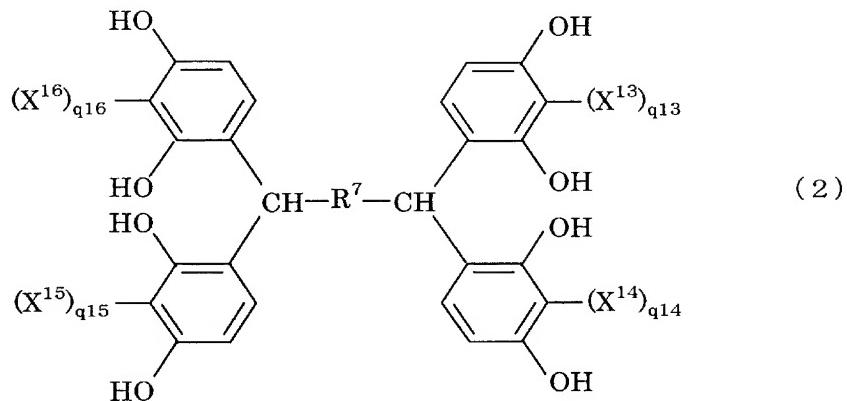
[0009] 式(1)において、 X^1 ～ X^{12} が各々メチル基であることも好ましい。また、 q^1 ～ q^{12} が0であることも好ましい。また、 R^1 ～ R^6 が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることも好ましい。

[0010] なお、式(1)において、 Z^1 ～ Z^{24} で表される基の総てが水素原子であるものが、化学修飾が容易なカリックスアレーン系化合物として好ましい。また、 Z^1 ～ Z^{24} で表される基のうち、少なくとも1つが水素原子以外の基であるものが、カリックスアレーン系化合

物の誘導体として好ましい。更に、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基、特に重合性不飽和基及び／又は環状エーテル基を有することが硬化性組成物に用いる際に好ましい。また、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基、特にカルボキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホン酸基及びピリジン酸基から選ばれた少なくとも1種を有することがレジスト組成物に用いる際に好ましい。更に、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有することが好ましい。

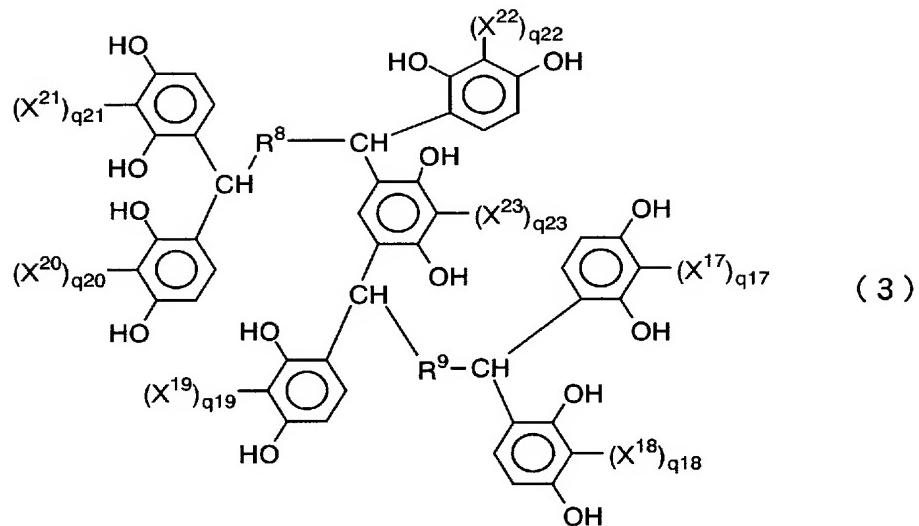
[0011] 本発明はまた、式(2)～(8)で表される群から選ばれる少なくとも1つのカリックスアレーン系化合物の中間体を提供するものである。

[0012] [化2]



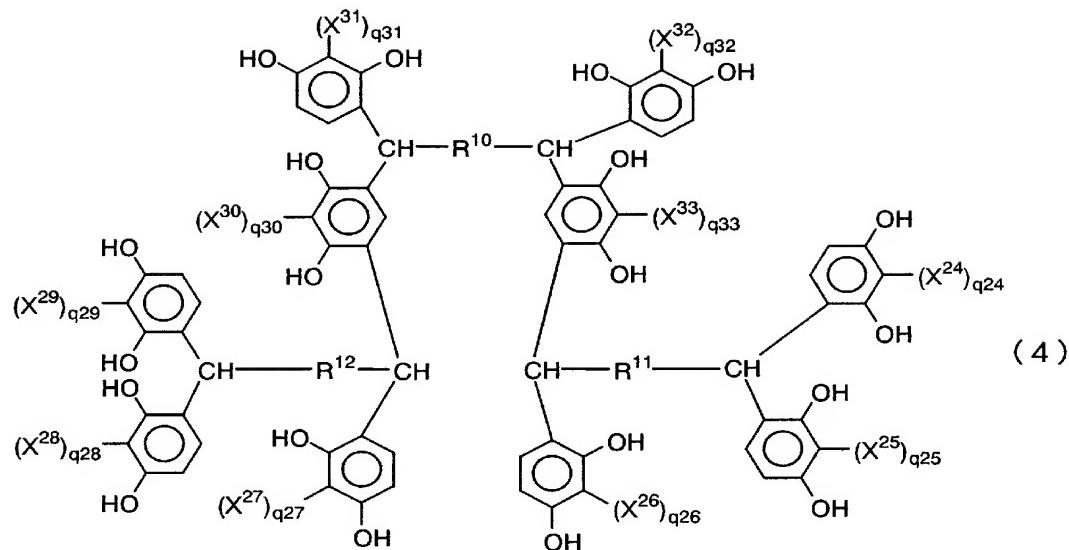
(式中、 R^7 は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{13} \sim X^{16}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{13} \sim q^{16}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0013] [化3]



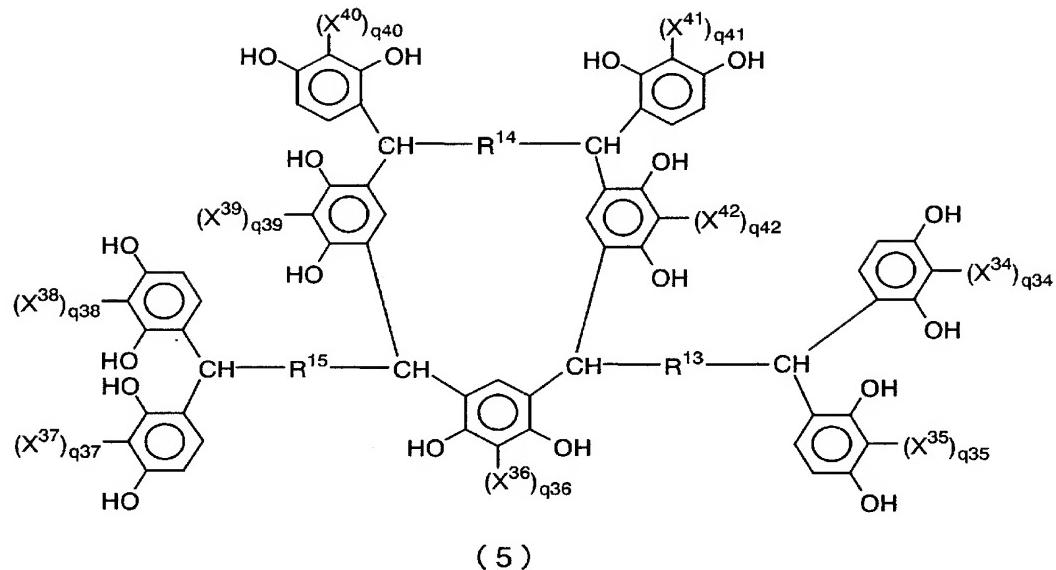
(式中、R⁸及びR⁹は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X¹⁷～X²³は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;q¹⁷～q²³は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0014] [化4]



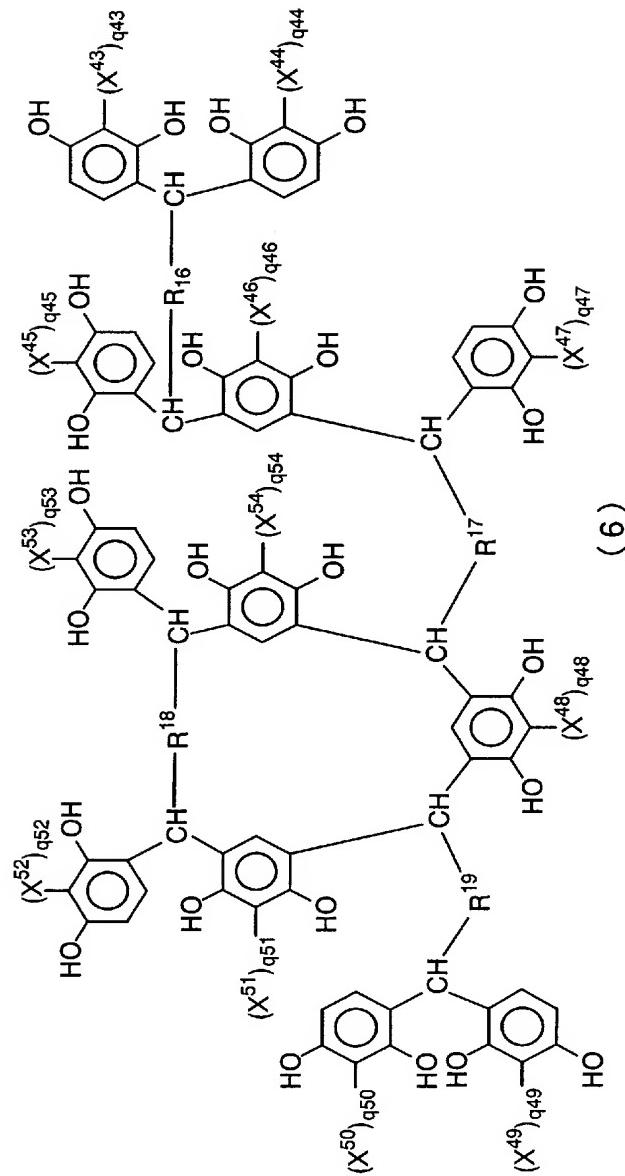
(式中、 $R^{10} \sim R^{12}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{24} \sim X^{33}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{24} \sim q^{33}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0015] [化5]



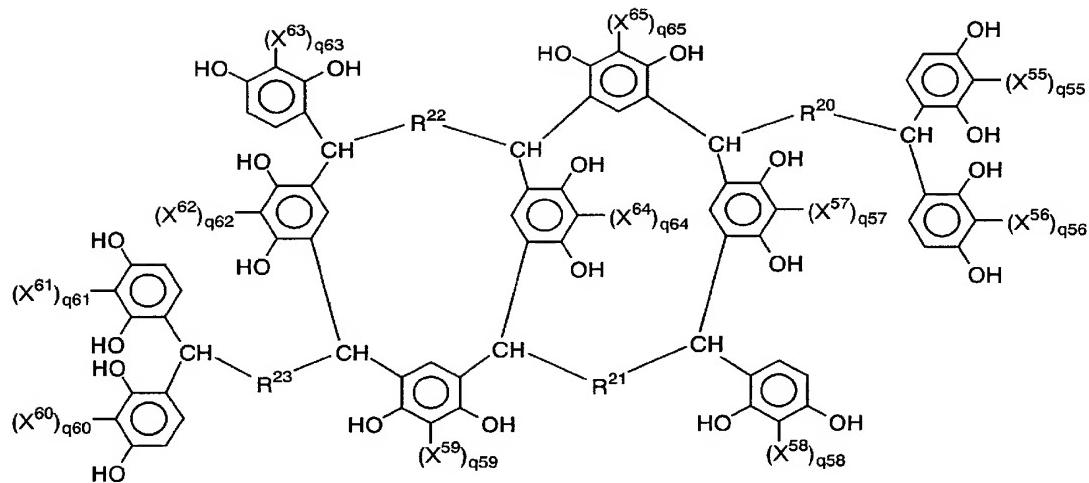
(式中、R¹³～R¹⁵は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X³⁴～X⁴²は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;q³⁴～q⁴²は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0016] [化6]



(式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{43} \sim X^{54}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{43} \sim q^{54}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

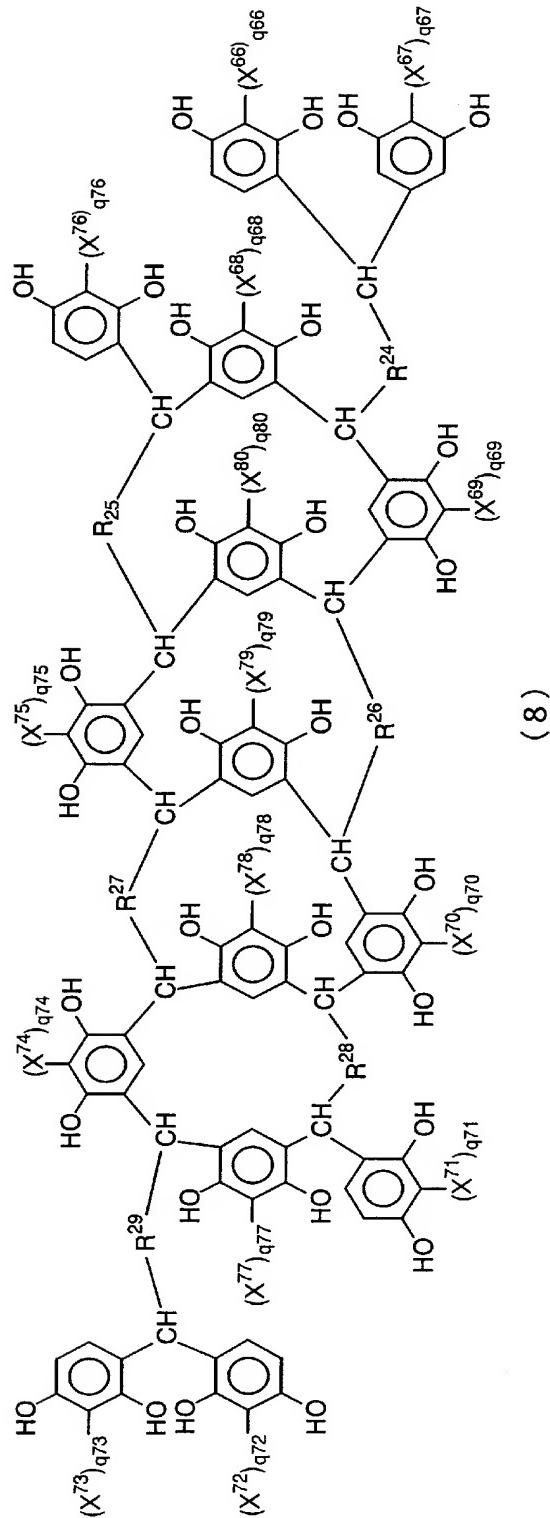
[0017] [化7]



(7)

(式中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{55} \sim X^{65}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{55} \sim q^{65}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0018] [化8]



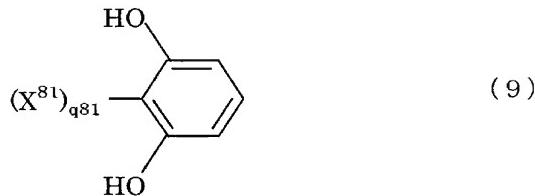
(式中、R²⁴～R²⁹は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X⁶⁶

$\sim X^{80}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； $q^{66} \sim q^{80}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0019] 式(2)～(8)において、 $X^{13} \sim X^{80}$ がメチル基であることが好ましい。また、 $q^{13} \sim q^{80}$ が0であることも好ましい。また、 $R^7 \sim R^{29}$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることも好ましい。

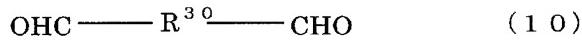
[0020] 本発明はまた、式(9)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物及び式(10)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を縮合させるカリックスアレーン系化合物の製造方法を提供するものである。

[0021] [化9]



(式中、 X^{81} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{81} は0又は1の整数を表す。)

[0022] [化10]



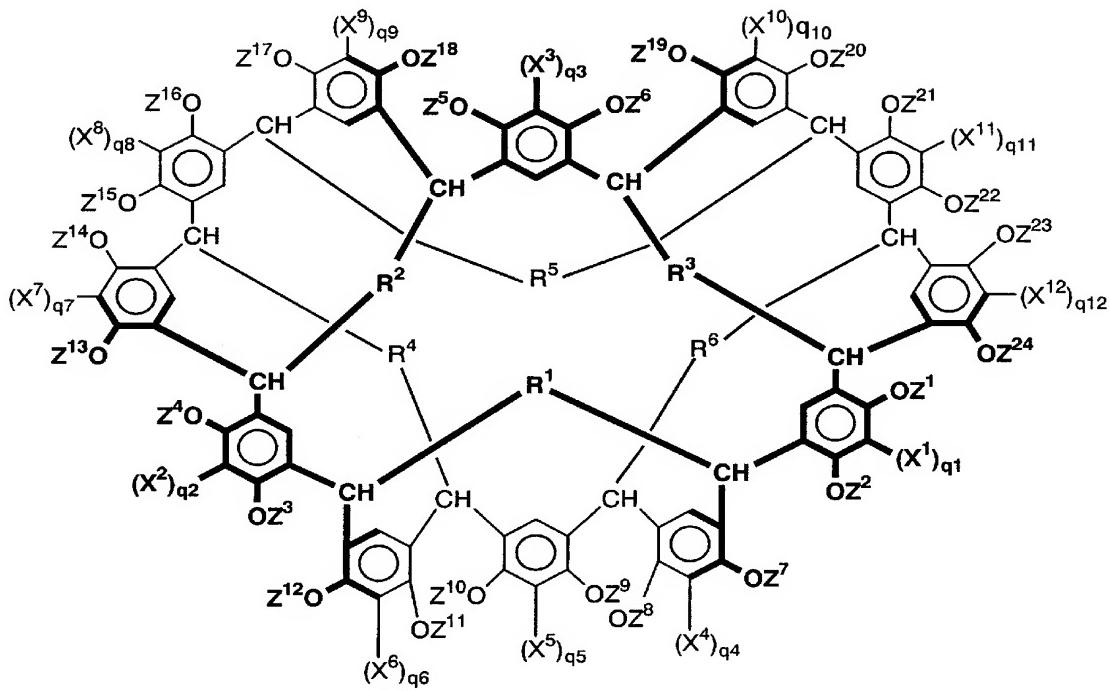
(式中、 R^{30} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

[0023] 式(9)において、 X^{81} がメチル基であることが好ましい。また、 q^{81} が0であることも好ましい。また、式(10)において、 R^{30} が炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることも好ましい。

[0024] 本発明はまた、式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物及び前記化合物を溶

解する溶剤を含む組成物を提供するものである。

[0025] [化11]



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^1 \sim X^{12}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $Z^1 \sim Z^{24}$ は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し; $q^1 \sim q^{12}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0026] カリックスアレーン系化合物が、式(1)における Z^1 ～ Z^{24} で表される基のうち少なくとも1つが重合性官能基を有する化合物であって、重合開始剤を更に含むことが硬化性組成物として好ましい。また、カリックスアレーン系化合物が、式(1)において Z^1 ～

Z^{24} で表される基のうち少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する化合物であることがレジスト用組成物として好ましい。

[0027] 式(1)における Z^1 ～ Z^{24} で表される基が総て水素原子であるカリックスアレーン系化合物は、カルセランドのような立体構造を有するため、包摶化合物等としての使用が期待でき、更に官能基の導入による機能化が容易となる。また、式(1)における Z^1 ～ Z^{24} で表される基の少なくとも1つが水素原子以外の基であるカリックスアレーン系化合物(以下、カリックスアレーン系誘導体という)は、耐熱性が高く、硬化性組成物やレジスト用組成物への利用及び包摶化合物としての利用、更に高機能を有するカリックスアレーン系誘導体の中間体としての利用など幅広い分野での利用が期待できる。また、カリックスアレーン系化合物の中間体は、上記のカリックスアレーン系化合物の中間原料として好適に用いることができる。更に上記カリックスアレーン系化合物の製造方法は、上記のカリックスアレーン系化合物を好適に製造することができる。また、上記カリックスアレーン系誘導体を含む硬化性組成物又は成膜性が改良されるため、高い耐熱性を有する膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明のカリックスアレーン系化合物を合成する際の反応機構及び中間体の一例を示す図である。

[図2]グルタルアルデヒド／レゾルシノール比と収率との関係を示すグラフである。

[図3]反応時間と収率との関係を示すグラフである。

[図4]モノマー濃度と収率との関係を示すグラフである。

[図5]実施例16及び17における光硬化反応による転化率の推移を示すグラフである。

[図6]実施例26における T_3 -5の光カチオン反応による転化率の推移を示すグラフである。

[図7]実施例26における T_3 -6の光カチオン反応による転化率の推移を示すグラフである。

[図8]実施例26における T_3 -5の光カチオン反応後の加熱による転化率の推移を示すグラフである。

[図9]実施例26における T_3 の光カチオン反応後の加熱による転化率の推移を示すグラフである。

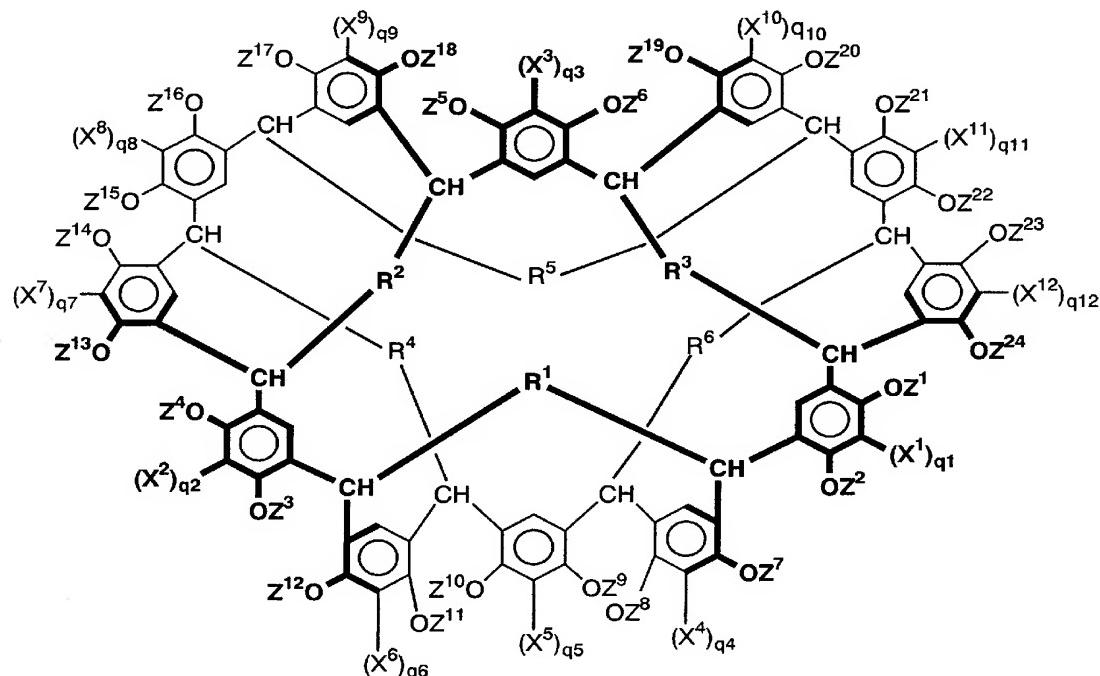
[図10]実施例5におけるサイズ排除クロマトグラフィーの結果を示すクロマトグラムである。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下、本発明のカリックスアレーン系化合物、その製造方法、その中間体及びその組成物について、具体的な実施形態に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0030] 本発明のカリックスアレーン系化合物は、下記、式(1)で表される。

[0031] [化12]



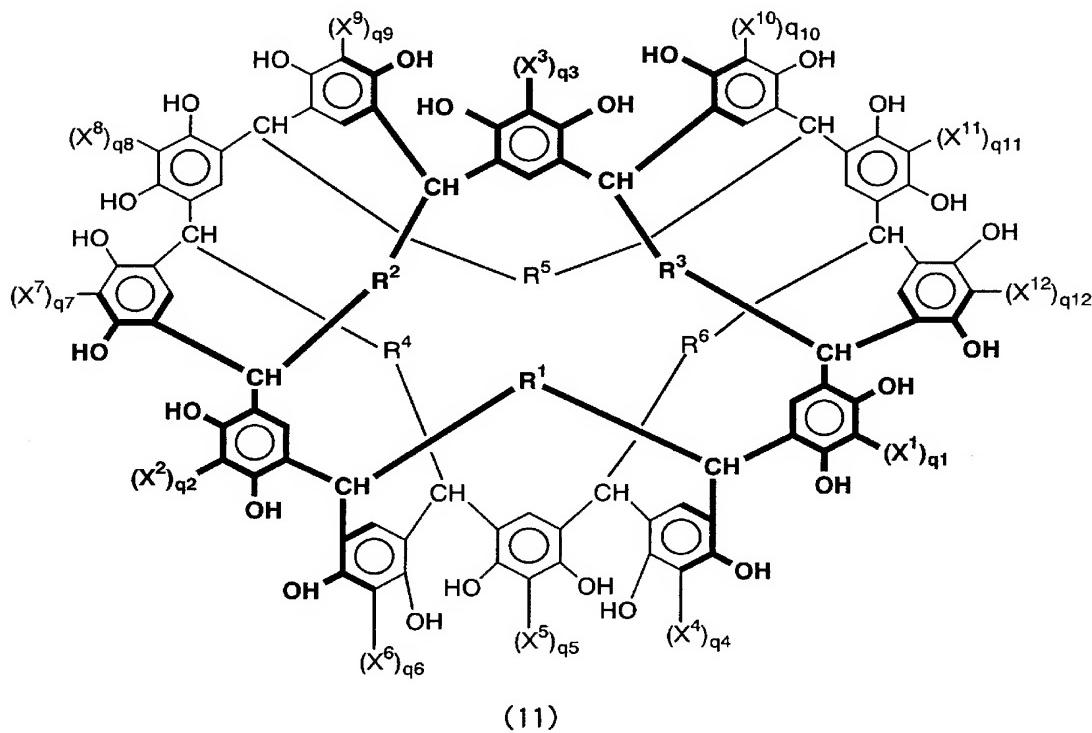
(1)

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^1 \sim X^{12}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置

換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $Z^1 \sim Z^{24}$ は相互に独立に、水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し; $q^1 \sim q^{12}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

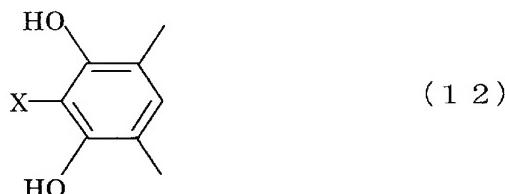
[0032] 式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物のうち、 $Z^1 \sim Z^{24}$ の総てが水素原子である化合物、即ち、式(11)で表されるカリックスアレーン系化合物についてまず説明する。

[0033] [化13]



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^1 \sim X^{12}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^1 \sim q^{12}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

- [0034] 式(11)で表されるカリックスアレーン系化合物において、芳香環は1置換又は非置換のレゾルシノール環である。芳香環が1置換又は非置換のレゾルシノール環であると、配座の固定が容易となり、包摶化合物として好適に用いることができるとともに、水酸基に対する化学修飾による機能化が容易となる。
- [0035] また、1つの芳香環における水酸基以外の置換基(各 X^1 ～ X^{12})は、なくてもよいが、目的に応じて種々の置換基を付けることも可能である。置換基(各 X^1 ～ X^{12})としては、例えば炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基が挙げられる。ここで、置換基(各 X^1 ～ X^{12})は、同一であっても各々異なっていてもよい。
- [0036] 芳香環が1置換のレゾルシノール環の場合の芳香環の部分は、通常、式(12)で表される構造となることが好ましい。ここで、Xはメチル基であることが好ましい。
- [0037] [化14]

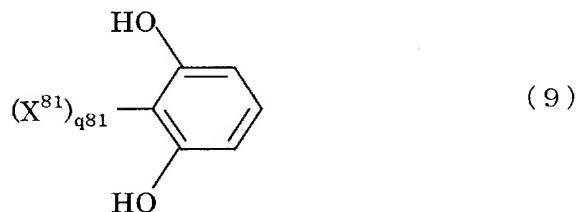


- [0038] 式(11)で表されるカリックスアレーン化合物において、 R^1 ～ R^6 は、各々独立して、炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基である。この中でも、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基を基本骨格とする置換又は非置換のアルキレン基が、環状体を容易に形成できる点で好ましい。更に R^1 ～ R^6 がいずれも炭素数3の直鎖のアルキレン基の場合に非常に収率良く環状体を形成することができる。
- [0039] このような式(11)で表されるカリックスアレーン化合物は、上述のように、そのままで、又は機能化することにより、高耐熱の包摶化合物としての使用、硬化性材料やレジスト材の成分としての使用が可能である。更にこのカリックスアレーン化合物を複数重ねて筒状の構造とすることも可能となる。そして、このような筒状構造の内部空洞部分にポリアニリン等の導電性ポリマーを配置することにより、絶縁性であるカリックスアレ

ーン系化合物に囲まれた非常に微細な導電路を形成することができ、超微細電子回路等種々の分野に適用しうる。

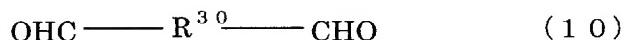
[0040] 次に、上述のカリックスアレーン系化合物の製造方法について説明する。上述のようなカリックスアレーン系化合物は、下記式(9)で表される化合物と下記式(10)で表される化合物を縮合させることにより得ることができる。

[0041] [化15]



(式中、 X^{81} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; q^{81} は0又は1の整数を表す。)

[0042] [化16]



(式中、 R^{30} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

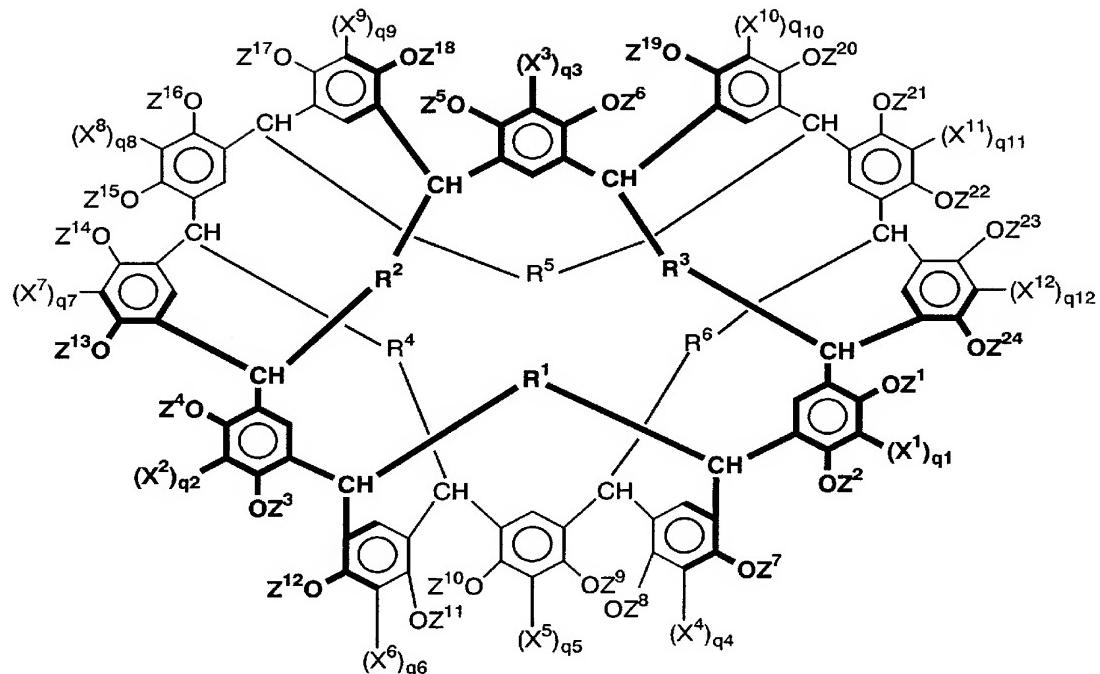
[0043] 式(9)で表される化合物は、1置換又は非置換のジヒドロキシベンゼンであり、式(9)における X^{81} 及び q^{81} は、式(11)における X^1 ～ X^{12} 及び q^1 ～ q^{12} に各々対応する。式(9)で表される化合物の具体例としては、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、2-ブチルレゾルシノール等が挙げられ、これらの中の少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。この中でも特にレゾルシノール及び2-メチルレゾルシノールが好ましい。

[0044] 式(10)で表される化合物はジアルデヒド系の化合物であり、式(10)における R^{30} は、式(11)における R^1 ～ R^6 に対応する。式(10)で表される化合物の具体例としては、1, 5-ペンタンジアール、1, 7-ヘプタンジアール、1, 9-ノナンジアール、1, 10-デカンジアール等が挙げられる。これらの中の少なくとも1種の化合物を用いることが好

ましい。

- [0045] 式(9)で表される化合物(以下、化合物(A)という)と、式(10)で表される化合物(以下、化合物(B)という)のモル比に特に制限はないが、収率の観点から、化合物(B)／化合物(A)のモル比が、0.05～0.85の範囲であることが好ましく、0.075～0.6の範囲であることが更に好ましく、0.1～0.3の範囲であることが特に好ましい。反応溶液中のモノマー濃度(化合物(A)と(B)の合計の濃度)に特に制限はないが、収率の観点から2mol/L以上であることが好ましく、4mol/L以上であることが更に好ましく、4～10mol/Lの範囲であることが特に好ましい。
- [0046] これらの化合物を溶媒中、触媒の存在下で脱水縮合させる。触媒としては酸触媒等が挙げられる。
- [0047] これらの化合物を脱水縮合させることにより逐次的に反応が進み、最終的にカリックスアレーン系の化合物を生成する。中間体の生成過程は、例えば以下のようになる。化合物(A)の4分子と化合物(B)の1分子が縮合して、式(2)で表される中間体1が生成する。この中間体1の2分子が化合物(A)の脱離を伴う縮合反応により式(3)で表される中間体3を生成する。以後、化合物(A)の脱離を伴う分子内の又は中間体1との縮合反応により式(4)で表される中間体4、式(5)で表される中間体5、式(6)で表される中間体6、式(7)で表される中間体7、式(8)で表される中間体8が逐次的に生成して行く。そして、式(11)で表されるカリックスアレーン系の化合物が生成する。
- [0048] 化合物(A)としてレゾルシノール、化合物(B)としてペンタンジアール(グルタルアルデヒド)を用いた際の各中間体の生成過程の1つの具体例を図1に示す。
- [0049] このような中間体は、反応の途中で安定的に取り出すことができるため、このような中間体を原料としてカリックスアレーン系化合物を製造することも可能である。従って、上述のような中間体もカリックスアレーン系化合物の製造原料として好適に用いることができる。
- [0050] 次に式(1)において、 Z^1 ～ Z^{24} の少なくとも1つが水素原子以外の基であり、 Z^1 ～ Z^{24} は互いに結合せず1価の基であるカリックスアレーン系誘導体(I)について説明する。

[0051] [化17]



(式中、R¹～R⁶は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X¹～X¹²は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;Z¹～Z²⁴は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基(但し、Z¹～Z²⁴の少なくとも1つは水素原子以外の基である)を表し;q¹～q¹²は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0052] カリックスアレーン系誘導体(I)において、Z¹～Z²⁴で表される基のうち、少なくとも1つの基が重合性官能基を有することが好ましい1つの形態である。カリックスアレーン系誘導体(I)が、重合性官能基を有することにより硬化性組成物に利用可能となる。また、このような官能基を有することにより、溶剤への溶解性及び成膜性も改善される。

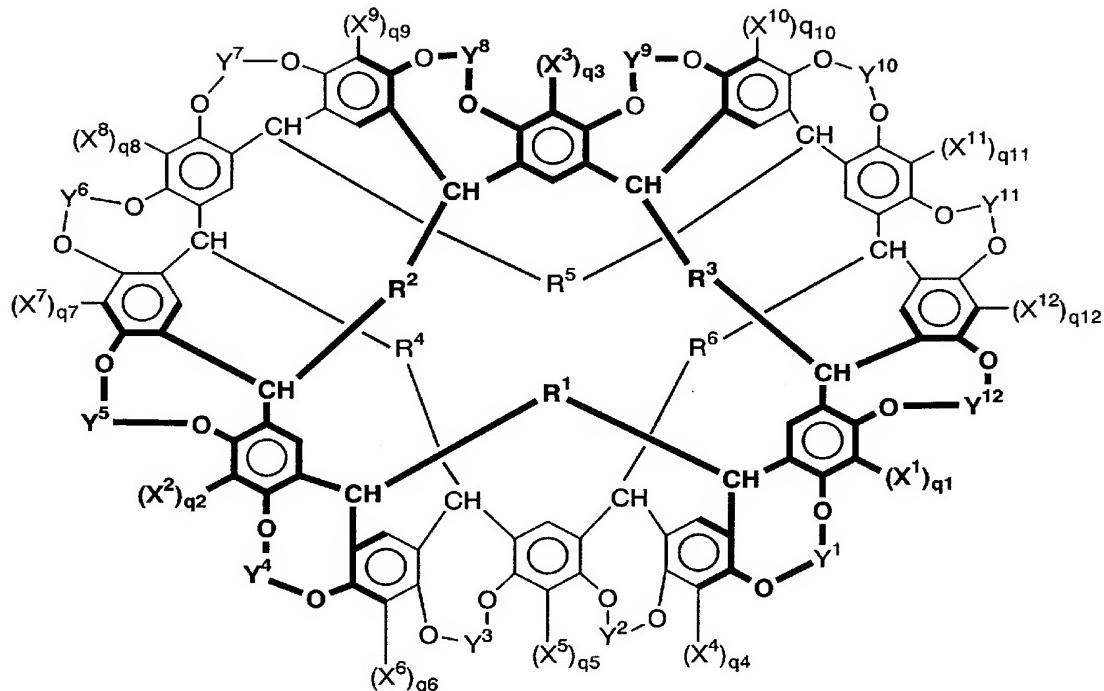
[0053] 重合性官能基としては、重合性不飽和構造を有する基、環状エーテル構造を有す

る基等が挙げられる。具体的には、ビニル基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、置換又は非置換のグリシジル基、置換又は非置換のオキセタニル基、置換又は非置換のスピロオルトエステル基等が挙げられる。

- [0054] この形態において、カリックスアレーン系誘導体(I)は、上述のような重合性官能基を少なくとも1つ有していればよいが、硬化の速度を高める観点から更に多くの重合性官能基を有することが好ましい。カリックスアレーン系誘導体(I)は、1つの芳香環に、1つ以上の重合性官能基を有することが好ましく、1つの芳香環に2つの重合性官能基を有することが更に好ましい。
- [0055] カリックスアレーン系誘導体(I)における別の好ましい形態は、 $Z^1\sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する形態である。カリックスアレーン系誘導体がこのような基を有することによりレジスト用の組成物に好適に利用することができる。例えば、アルカリ可溶性基と多官能ビニルエーテル化合物などの架橋剤とを反応させて架橋させた後、光酸発生剤の存在下、特定部分に光を照射することにより、加水分解させてアルカリ可溶性にした後、アルカリ水溶液で特定部分を溶解除去することにより特定の凹凸パターンを形成することができる。また、このような基を導入することにより、成膜性も改善される。
- [0056] 更に、カリックスアレーン系誘導体(I)が重合性官能基とアルカリ可溶性官能基の両方を有することが、フォトレジスト用組成物等に好適に用いることができるため好ましい。例えば、このカリックスアレーン系誘導体(I)の膜を形成した後、特定の部分に光を照射するなどして特定の部分を硬化させた後、アルカリ水溶液によりその他の部分を溶解除去することにより、特定パターンの凹凸を形成することができる。
- [0057] アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホン酸基及びリン酸基等が挙げられる。
- [0058] この形態においてカリックスアレーン系誘導体(I)は、上述のようなアルカリ可溶性基を少なくとも1つ有していればよいが、アルカリ水溶液に対する溶解性を更に高める観点から更に多くのアルカリ可溶性基を有することが好ましい。カリックスアレーン系誘導体(I)は、1つの芳香環に、1つ以上のアルカリ可溶性基を有することが好ましく、1つの芳香環に2つのアルカリ可溶性基を有することが更に好ましい。

- [0059] 更に、より多くの重合性官能基とアルカリ可溶性基を有することができるという観点から、 Z^1 ～ Z^{24} で表される基の少なくとも1つの基が重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有することも好ましい。
- [0060] カリックスアレーン系誘導体(I)において、 Z^1 ～ Z^{24} で表される基のうち、少なくとも1つの基が、アルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基を有することが好ましい更に別の形態である。例えばアルキル基をスペーサーとして、その先端に上述のような官能基を付けることにより、官能基の自由度が向上し、反応性が向上する。或いは、上述のような官能基を附加又は置換しうる置換基で置換された置換アルキル基を有する誘導体もレジスト用組成物等に使用しうる誘導体を合成するための中間体として好適に用いることができる。更に、上述のような官能基や置換基が保護基により保護された置換アルキル基を有する誘導体も中間体等として好適に用いることができる。
- [0061] 式(1)において、隣り合う2つのZが結合して炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を形成したカリックスアレーン系誘導体(II)、即ち、式(13)で表されるカリックスアレーン系誘導体(II)が好ましい別の形態である。このような構造とすることにより、配座を強固に固定することができ、特定の化合物を包摂する包摂化合物として有用となる。

[0062] [化18]



(13)

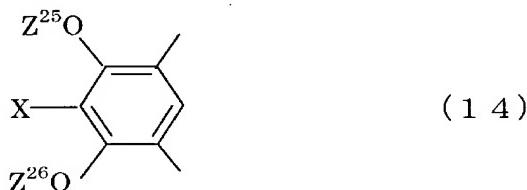
(式中、R¹～R⁶は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X¹～X¹²は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;Y¹～Y¹²は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し;q¹～q¹²は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[0063] カリックスアレーン系誘導体(I)又は(II)において、1つの芳香環における置換基(各X¹～X¹²)は、なくともよいが、目的に応じて種々の置換基を有することも可能であり、置換基(各X¹～X¹²)としては、炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基等を挙げることができる

。

[0064] カリックスアレーン系誘導体(I)又は(II)において、芳香環が1置換又は非置換のレゾルシン環の場合の芳香環の部分は、通常、式(14)に示される構造となることが好ましい。ここで、Xは水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0065] [化19]



(式中、Xは炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;Z²⁵、Z²⁶は、相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基又は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表す。)

[0066] カリックスアレーン系誘導体(I)又は(II)におけるR¹～R⁶は、各々独立して、炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基である。特に、R¹～R⁶が、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基であることが、環状体の基本骨格を容易に形成できる点で好ましい。更にR¹～R⁶がいずれも炭素数3の直鎖のアルキレン基の場合に非常に収率良く環状体の基本骨格を形成することができる。

[0067] 重合性官能基を有するカリックスアレーン系誘導体を硬化性組成物に用いる場合には、一般に、溶剤及び重合開始剤とともに用いる。重合開始剤としては、例えはベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ジベンジル、イソプロピルベンゾインエール、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンクロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルレジメチルケタール、α-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン等の光重合開始剤、熱重合開始剤を挙げることができ、これらの中の少なくとも1種の重合開始剤を用いることが好ましい。

[0068] 好適な溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系

溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒等を挙げることができる。

- [0069] カリックスアレーン系誘導体をフォトレジスト用組成物に用いる場合には、通常上述と同様の溶剤とともに用いる。
- [0070] 次に、カリックスアレーン系誘導体の製造方法について説明する。まず、基本骨格を形成する式(11)で表されるカリックスアレーン系化合物を前述の方法で得る。
- [0071] 得られた式(11)で表されるカリックスアレーン系化合物におけるフェノール性水酸基の水素原子を重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、及び／又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基で置換することにより、カリックスアレーン系誘導体(I)を得ることができる。フェノール性水酸基の水素原子の置換は、通常知られている方法で行うことができる。
- [0072] 例え、ハロゲンやエポキシ基等のフェノール性水酸基との反応性を有する基と重合性官能基等の所望の官能基とを有する化合物を、THF等の溶媒中、トリエタノールアミンなどの触媒の存在下、式(11)で示されるカリックスアレーン系化合物に加えて反応させることにより、カリックスアレーン系誘導体(I)を得ることができる。
- [0073] また、両末端にフェノール性水酸基との反応性を有する基を有する置換アルカン類などを式(11)で表されるカリックスアレーン化合物と反応させることにより、カリックスアレーン系誘導体(II)を得ることができる。

実施例

- [0074] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0075] (実施例1:レゾルシノールとグルタルアルデヒド(1, 5-ペンタンジアール)との反応によるカリックスアレーン系化合物(以下CRAという)の合成)
- レゾルシノール2. 20g(20mmol)をエタノール4. 5mLに溶解させ塩酸1. 5mL加えた。この溶液を攪拌しながら5°Cまで氷冷し、グルタルアルデヒドの50%水溶液0. 40g(2mmol)をゆっくりと滴下した。その後、80°Cで48時間加熱し、濁った黄色の溶液を得た。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ過により取得後、メタノールで3回洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで

行で行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(15)に示す。なお、式(15)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

[0076] MALDI-TOF-MS:分子量1705. 86の化合物のみが得られたことが示された。

収量:0. 43g(収率:79%)

IR (film法): (cm⁻¹)

3406 (ν_{OH}) ; 2931 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1621, 1505, 1436 ($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)

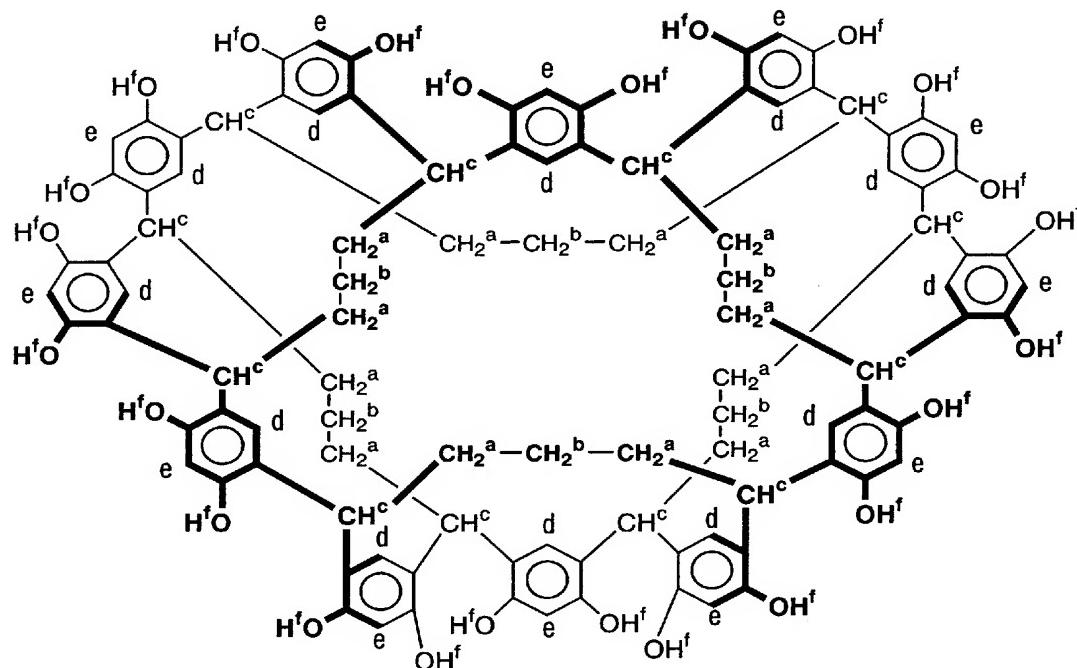
¹H-NMR (500MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS): δ (ppm) = 0. 86~2. 35 (b, 32. OH, H^a, H^b)、

3. 98~4. 22 (m, 4. OH H^c)、

6. 09~7. 42 (m, 8. OH, aromaticH^d, H^e)

8. 65~9. 56 (m, 8. OH, OH^f)

[0077] [化20]



(15)

[0078] (実施例2:グルタルアルデヒド/レゾルシノール比の検討)

溶媒として、N-メチルピロリドン(NMP)9mL用い、塩酸を3.0mL加え、レゾルシノールを20mmol用い、グルタルアルデヒド(GA)の量を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてCRA環状体を合成した。その結果を図2に示す。GAの割合の減少に伴い、環状体の収率が増加した。そして、仕込み比0.2(GA:レゾルシノール=1:5)の場合に、収率73%で最大となった。また、仕込み比1.0(GA:レゾルシノール=1:1)では反応開始10分後にゲル化した。

[0079] (実施例3:反応時間の検討)

グルタルアルデヒド/レゾルシノールのモル比を0.2とし、反応時間を種々変化させた以外は実施例2と同様にしてCRA環状体を合成した。結果を図3に示す。反応時間の増加に伴い、環状体の収率が増加した。そして、反応開始48時間後に収率73%で最大となった。

[0080] (実施例4:モノマー濃度の検討)

反応溶液中の初期のモノマー濃度(グルタルアルデヒドとレゾルシノールの合計の濃度)を種々変化させた以外は、実施例3と同様にしてCRA環状体を合成した。結果を図4に示す。モノマー濃度は高い方が高収率で得られ、6.6mol/Lのとき収率が最大となった。また、更に濃度を高くすると収率は減少した。

[0081] これらの条件検討の結果、最適条件は仕込み比0.2、モノマー濃度6.6mol/L、反応時間48時間であった。

[0082] (実施例5:反応中間体の構造決定)

反応機構を解明するため、以下の実験を行った。レゾルシノール22g(0.2mol)とグルタルアルデヒド50%水溶液8g(0.02mol)との反応を、触媒として塩酸15mLを用い、エタノール45mL(4.8mol/L)中、80°Cで行い、5分、6時間、8時間、24時間、48時間経過後の反応液をサイズ排除クロマトグラフィーで分析し、反応の経時変化を調べた。得られたクロマトグラムを図10に示す。図10より、反応開始5分後に主要な中間体が確認され、この中間体の減少とともにCRA環状体(図10におけるT₃)が生成することが分かった。

[0083] 次に、上記と同様の反応を行い、反応開始2時間後の反応液を取りだし、メタノール可溶部と不溶部に分けた。メタノール可溶部はメタノールを減圧下で除去しシリカ

ゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)により、フラクション1(Rf値:0.61)とフラクション2(Rf値:0.82)に分離した。フラクション1に含まれていた成分は原料のレゾルシノールであることが¹H-NMRから確認された。フラクション2に含まれていた成分の構造確認を、MALDI-TOF-MS、IR、¹H-NMR及び¹³C-NMRで行った。その結果、グルタルアルデヒド1分子とレゾルシノール4分子とが反応した、図1に示す中間体1であることが確認された。分析結果を下記に示す。

[0084] フラクション2の分析結果

IR(KBr法):(cm⁻¹)

3291(ν_{OH}) ; 2935($\nu_{\text{C-H}}$) ; 2863($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1617、1508、1457($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)
¹H-NMR(500MHz、溶媒DMSO-ds、内部標準TMS): δ (ppm) = 1.09 (quinted, J=7.50Hz, 2. OH)、

1.78(quinted, J=7.50Hz, 4. OH)、
 4.27(t, J=7.50Hz, 2. OH)
 6.09~6.12(m, 4. OH)、
 6.21(d, J=8.50Hz, 4. OH)
 6.74(d, J=8.50Hz, 4. OH)
 8.84~8.87(m, 8. OH)

¹³C-NMR(125MHz、溶媒DMSO-ds、内部標準TMS): δ (ppm) = 26.7、34.4、39.0、102.6、106.0、122.6、128.5、155.4、155.8

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値(m/z) 504.8[M+H]⁺

実測値(m/z) 504.9[M+H]⁺

[0085] 更に、単離された0.10g(0.2mmol)の中間体1をエタノール4.5mLに溶解させ、触媒として塩酸を1.5mL加え、80°Cで48時間反応させた。反応終了後反応液をメタノール中に注ぎ、メタノール可溶部と不溶部に分けた。メタノール不溶部を更にメタノールで洗浄し乾燥後、得られた淡黄色個体の構造確認を、MALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで行った。その結果この固体は式(15)に示すCRA環状体であることが確認された。一方、メタノール可溶部をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展

開溶媒:酢酸エチル)で分離を行ったところフラクション1(*Rf*値:0. 61)から0. 049gのレゾルシノールが得られた。次式に示す計算により導き出されるレゾルシノールの回収率は91%であった。

レゾルシノールの回収率=得られたレゾルシノール(mol)／(用いた中間体1を構成するレゾルシノール(mol)-得られたCRA環状体を構成するレゾルシノール(mol))

[0086] 以上のことより、酸性条件下ではジアールを加えなくても中間体1からCRA環状体が生成することが確認された。そして、CRA環状体の生成機構は、図1に示すように、まず中間体1が生成し、その後レゾルシノールの脱離とともに反応が進行し、CRA環状体が生成することが判明した。

[0087] (実施例6:1, 7-ヘプタンジアールとレゾルシノールによるCRAの合成)

レゾルシノール2. 20g(20mmol)をエタノール4. 5mLに溶解させ塩酸1. 5mL加えた。この溶液を攪拌しながら5°Cまで氷冷し、1, 7-ヘプタンジアール0. 26g(2mmol)をゆっくりと滴下した。その後、80°Cで48時間加熱し、濁った黄色の溶液が得られた。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ取後、メタノールで3回洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(16)に示す。なお、式(16)において、各水素原子の位置に付した記号(a-f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

[0088] 収量:0. 12g(収率:20%)

IR (film法) : (cm⁻¹)

3406 (ν_{OH}) ; 2931 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1621, 1505, 1436 ($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)

¹H-NMR (500MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS) : δ (ppm) = 0. 85~2. 35 (b, 20. OH, H^a, H^b)、

3. 98~4. 22 (m, 4. OH, H^c)、

6. 09~7. 42 (m, 8. OH, aromaticH^d, H^e)、

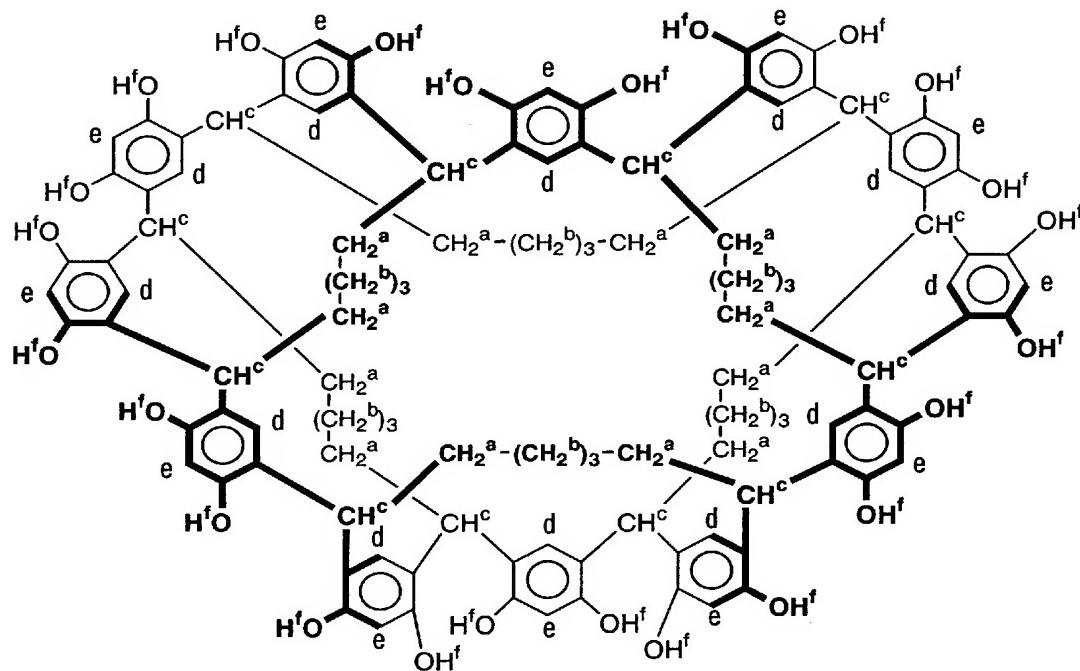
8. 65~9. 56 (m, 8. OH, OH^f)

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値(m/z) 1884. 9 [$M + H$]⁺

実測値(m/z) 1885. 3 [$M + H$]⁺

[0089] [化21]



(16)

[0090] (実施例7:1, 9-ノナンジアールとレゾルシノールによるCRAの合成)

1, 7-ヘプタンジアールに代えて、1, 9-ノナンジアール0. 31g (2mmol)を用いた以外は、実施例6と同様にして合成を行い、構造確認を行った。この化合物の構造を式(17)に示す。なお、式(17)において、各水素原子の位置に付した記号(a-f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

[0091] 収量:0. 085g (収率:25%)

IR (film法); (cm^{-1})

$3406 (\nu_{\text{OH}})$; $2931 (\nu_{\text{C-H}})$; $1621, 1505, 1436 (\nu_{\text{C=C(aromatic)}})$

¹H-NMR (500MHz、溶媒 CDCl_3 、内部標準TMS): δ (ppm) = 0. 84~2. 38 (b, 28. OH, H^a, H^b)、

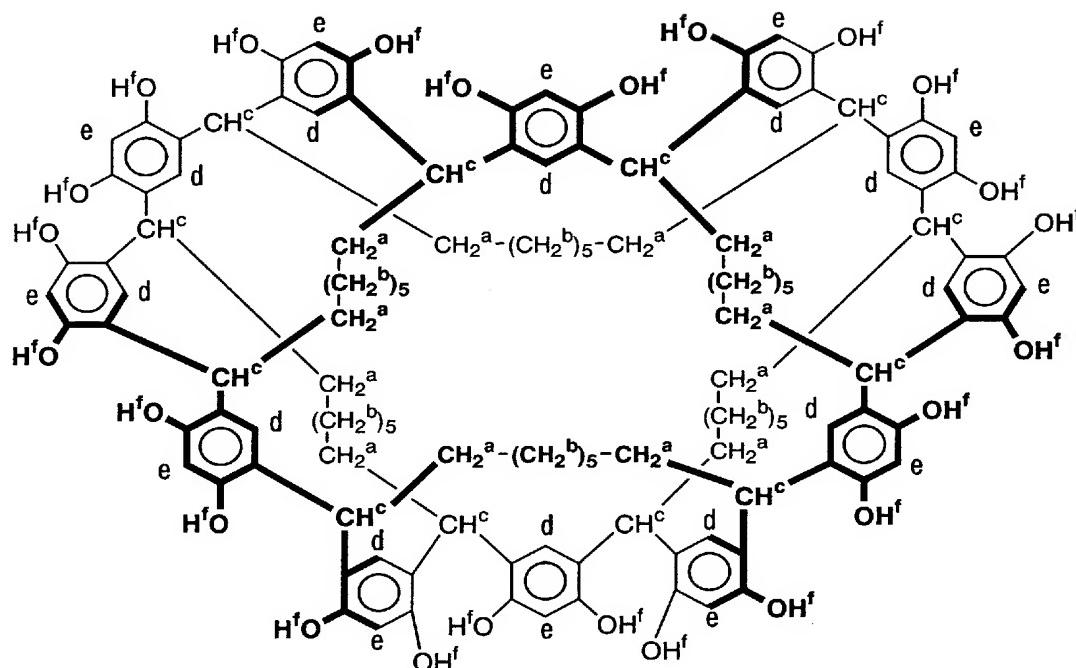
3. 98~4. 22(m, 4. OH, H^c)、
 6. 09~7. 42(m, 8. OH, aromaticH^d, H^e)、
 8. 65~9. 56(m, 8. OH, OH^f)

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値(m/z) 2075. 06[M+Na]⁺

実測値(m/z) 2074. 14[M+Na]⁺

[0092] [化22]



(17)

[0093] (実施例8:1, 10-デカンジアールとレゾルシノールによるCRAの合成)

1, 7-ヘプタンジアールに代えて、1, 10-デカンジアール0. 34g(2mmol)を用いた以外は、実施例6と同様にして合成を行い、構造確認を行った。この化合物の構造を式(18)に示す。なお、式(18)において、各水素原子の位置に付した記号(a~f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

[0094] 収量:0. 042g(収率:6%)

IR (film法); (cm⁻¹)

3406 (ν_{OH}) ; 2931 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1621, 1505, 1436 ($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、溶媒 CDCl_3 、内部標準TMS) : δ (ppm) = 0.80~2.33 (b, 32. OH, H^a, H^b)、

3.98~4.22 (m, 4. OH, H^c)、

6.09~7.42 (m, 8. OH, aromaticH^d, H^e)、

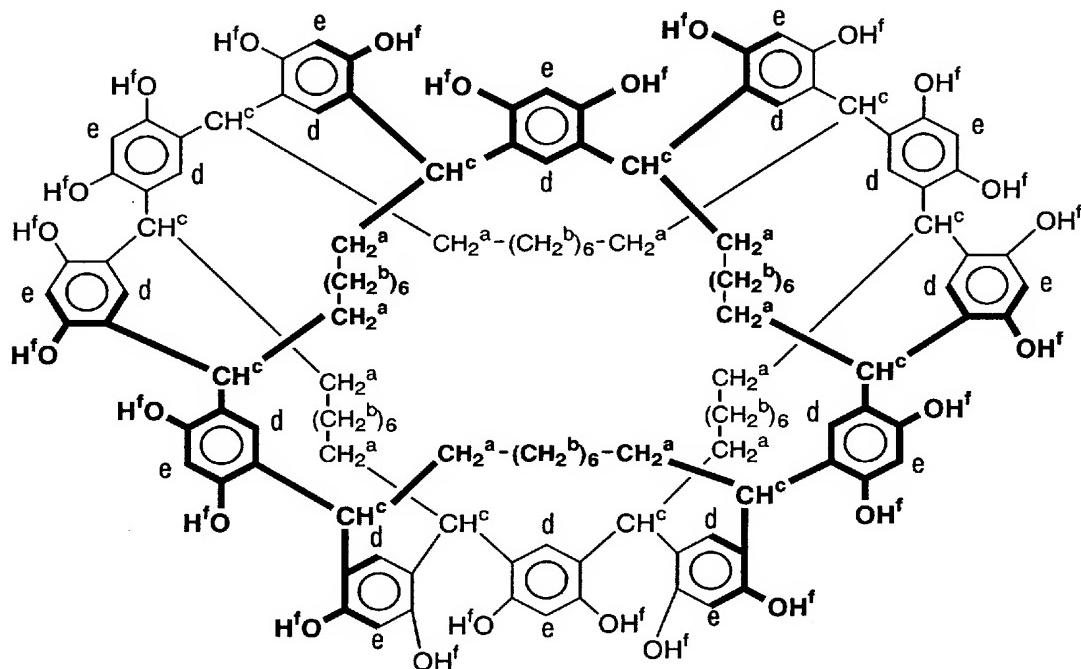
8.65~9.56 (m, 8. OH, OH^f)

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値(m/z) 1440.76 [M+Na]⁺

実測値(m/z) 1440.70 [M+Na]⁺

[0095] [化23]



(18)

[0096] (実施例9:メチルレゾルシノールとグルタルアルデヒドによるCRAの合成)

レゾルシノール22.0g(0.2mol)をエタノール45mLに溶解させ塩酸15mL加えた。この溶液を攪拌しながら5°Cまで氷冷し、グルタルアルデヒドの50%水溶液4.0g(0.02mol)をゆっくりと滴下した。その後、80°Cで48時間加熱し、濁った黄色の溶液

が得られた。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ取後、メタノールで3回ずつ洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び¹H-NMRで行行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(19)に示す。なお、式(19)において、各水素原子の位置に付した記号(a～f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。

[0097] 収量:0. 81g(収率:13%)

IR (film法):(cm⁻¹)

3406(ν_{OH}) ; 2931(ν_{C-H}) ; 1621、1505、1436(ν_{C=C(aromatic)})

¹H-NMR(500MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS): δ (ppm)=0. 96～1. 97(m, 24. OH, H^a, H^b, H^c)、

4. 00～4. 41(m, 4. OH H^c)、

6. 21～7. 24(m, 4. OH, H^d)、

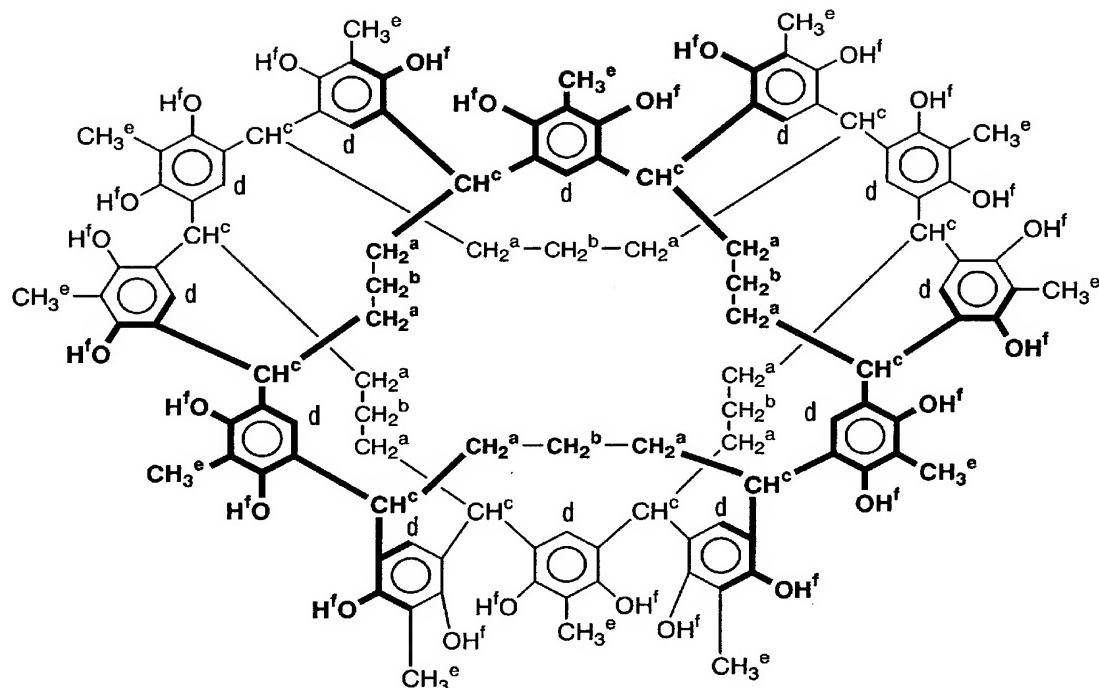
8. 10～9. 10(m, 8. OH, H^f)

質量分析MALDI-TOF-MS

計算値(m/z) 1894. 84[M+Na]⁺

実測値(m/z) 1894. 53[M+Na]⁺

[0098] [化24]



[0099] 実施例9で得られた化合物の $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSYスペクトルをとったところ、ベンゼン環のプロトン同士のカップリングが確認され、CRA環同士が接近していることが確認された。この結果も得られた化合物が環状体であることを裏付けている。

[0100] (実施例10:メタクリル酸クロリド(MAC)を用いた誘導体の合成(ラジカル重合性官能基の導入))

実施例1と同様の方法で得られたCRA(以下、T₃という)3.00g(1.76mmol, OH当量:42.2mmol)をトリエチルアミン21.2mL(152mmol)で懸濁させ、脱水THF 30mLを加え氷冷し、メタクリル酸クロリド(MAC)13.30g(127mmol)を窒素雰囲気下で、滴下し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、良溶媒に酢酸エチル、貧溶媒にエーテルを用い2回再沈を行い、乳白色の粉末状固体を得た。また、ろ液を濃縮し、メタノールを加えることにより析出した白色固体を回収した。得られた固体の構造をIR及び $^1\text{H-NMR}$ で分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(20)に示す。なお、式(20)において、各

水素原子の位置に付した記号(a～g)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエステル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(20)に示す化合物をT₃−1という。

[0101] 収量:2. 56g(44%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

2929 (ν_{CH}) ; 1739 (ν_{C=O(ester)}) ; 1637 (ν_{C=C(methacryl)}) ; 1494 (ν_{C=C(aromatic)}) ; 1294, 1
131 (ν_{C-O-C})

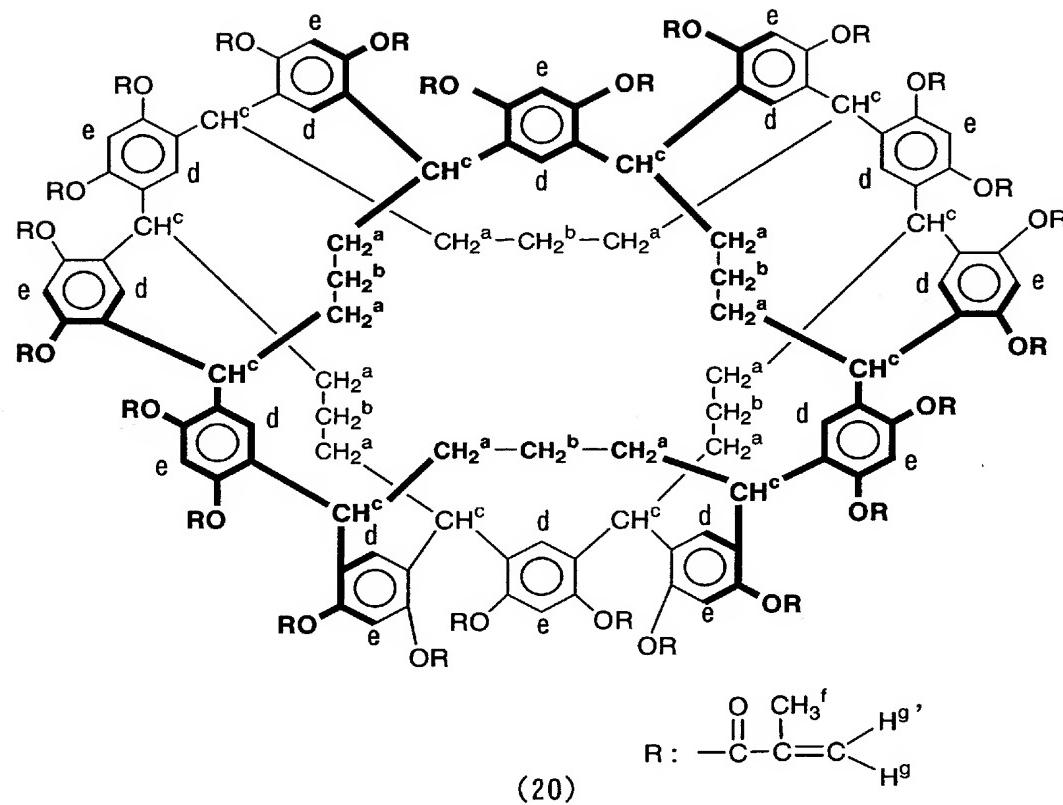
¹H-NMR (500MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) : δ (ppm) = 1. 64～2. 36 (m, 3H, H^a, H^b, H^f)、

3. 80～4. 45 (m, 4. 00H, H^c)、

5. 60～6. 25 (m, 16. 1H, H^g, H^{g'})、

6. 60～7. 50 (m, 8. 00H, H^e, H^d)

[0102] [化25]



[0103] (実施例11:メタクリル酸グリシジル(GMA)を用いた誘導体の合成(ラジカル重合性官能基の導入))

T_3 を0.50g(0.29mmol, OH当量:7.03mmol)、テトラブチルアンモニウムプロミド(以下、TBABという)を0.22g(0.030mmol)秤取り、NMP5mLを加えメタクリル酸グリシジル(GMA)2.00g(0.59mmol)を加え、100°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、塩酸水溶液で洗い、蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、良溶媒に酢酸エチル、貧溶媒にシクロヘキサンを用い再沈を行い、淡黄色粉末状固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(21)に示す。なお、式(21)において、各水素原子の位置に付した記号(a~k)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(21)に示す化合物をT-2という。

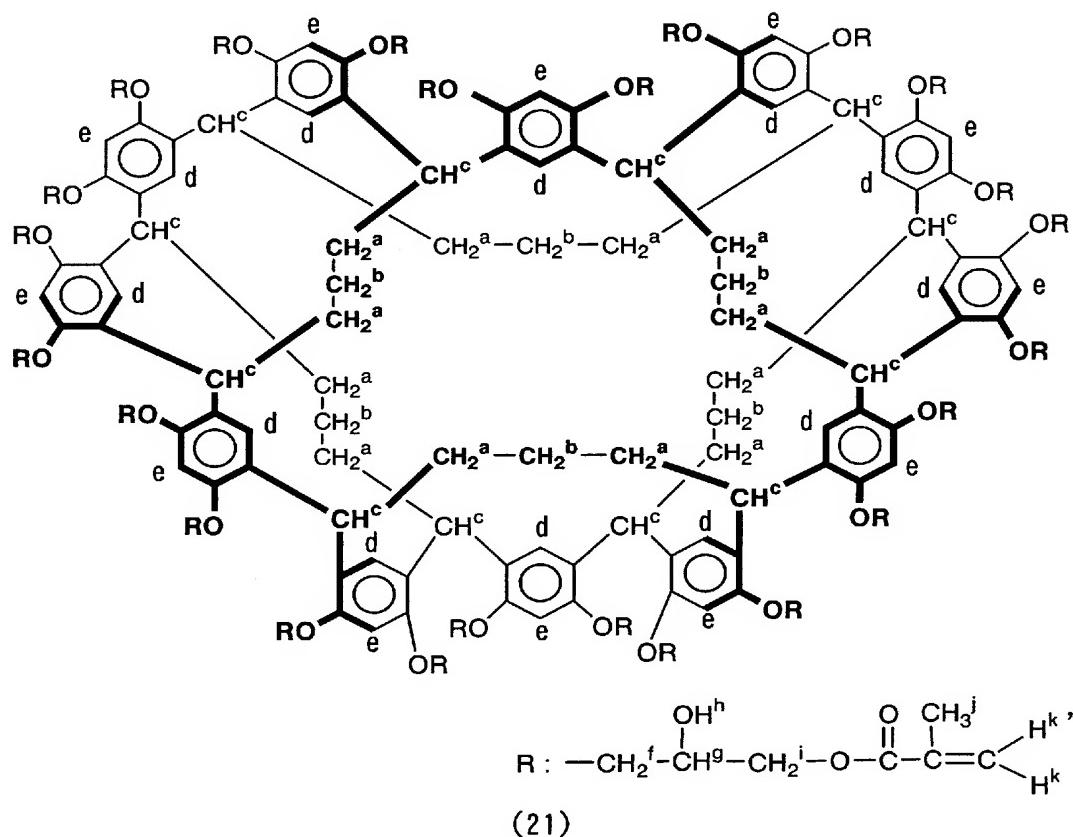
[0104] 収量:1. 38g(92%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

3438 (ν_{OH}) ; 2931 (ν_{CH}) ; 1714 ($\nu_{\text{C=O(ester)}}$) ; 1634 ($\nu_{\text{C=C(methacryl)}}$) ; 1502 ($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$) ; 1296, 1172 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

¹H-NMR (500MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) : δ (ppm) = 1. 83~2. 17 (m, 36. OH, H^a, H^b, H^j)、
3. 58~5. 60 (m, 52. OH, H^c, H^f, H^g, H^h, Hⁱ)、
5. 69~6. 02 (m, 16. OH, H^k, H^{k'})、
6. 39~7. 70 (m, 8. OH, H^e, H^d)

[0105] [化26]



[0106] (実施例12~15:T₃の合成条件の検討)

GMAの仕込み量及び温度を表1に示す条件とし、実施例11と同様にして、誘導体の合成を行った。収率及びエーテル化率(¹H-NMRで測定)を表1に示す。

[0107] [表1]

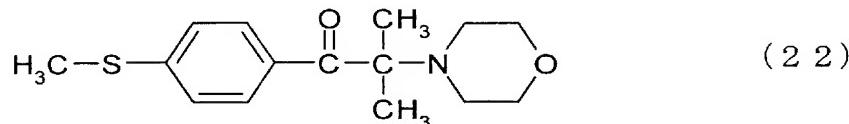
GMA mmol(OH _{eq.})	温度 (°C)	エーテル化率 (%)	収率 (%)
0.29(1.0)	70	65	45
0.29(1.0)	100	91	55
0.44(1.5)	100	98	77
0.59(2.0)	100	100	92

TBAB:5mol%

[0108] (実施例16、17:T₃-1及びT₃-2の光硬化反応)

実施例16として、100重量部のT₃-1に対して、式(22)に示す重合開始剤(チバガイギー社製、商品名Irgacure907)を3重量部及び2-エチルアントラキノンを1重量部加え、更に少量のTHFを加えた後、KBr板に塗布し、室温で乾燥させた後、250W、光度8mW/cm²(254nm)の光を照射して光硬化反応を行った。転化率は、FT-IRにより1638cm⁻¹のメタクリロイル基(ν_{C=C})に起因する吸収の減衰から算出した。実施例17として、T₃-2に対して同様の試験を行った。これらの結果を図5に示す。なお、図5において、GはT₃-2の転化率を示し、SはT₃-1の転化率を示す。

[0109] [化27]



[0110] T₃-1、T₃-2ともに架橋が起こり、硬化が進行することが確認された。また、T₃-1、T₃-2ともに一分子内に24個のメタクリロイル基を有するにもかかわらず、転化率には5.6%と25%という違いが観察され、T₃-2はかなり光反応性が高いことがわかった。これは、官能基の分子鎖が長いことにより自由度が増し、架橋が効率よく進行したためと考えられる。また、T₃-2はメタクリロイル基近傍に水酸基を有しているためラジカル重合が効率よく進行したと考えられる。

[0111] (実施例18:T₃-2に対するアルカリ可溶性基の導入)

0.30g(0.175mmol、OH当量:4.22mmol)のT₃-2をN-メチルピロリドン(NMP

) 5mLに溶解させ、トリエチルアミン0. 67mL(4. 22mmol)、更に無水cis-1, 2, 3, 6-テロラヒドロフタル酸無水物(THPA)0. 64g(4. 22mmol)をNMP1mLに溶解させた溶液を加えた後、70°Cで24時間加熱攪拌した。反応終了後、0. 05N塩酸水溶液に落とし、不溶部を減圧乾燥させた。続いてクロロホルムに溶解させポンプアップした。その結果、淡黄色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR、¹H-NMR及びMALDI-TOF-MSで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(23)に示す。なお、式(23)において、各水素原子の位置に付した記号(a-p)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体は、エステル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(23)に示す化合物をT₃-2aという。

[0112] 収量:0. 495g(96%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

3515(ν_{OH}) ; 1724(ν_{C=O(ester)}) ; 1633(ν_{C=C(methacryl)}) ; 1503(ν_{C=C(aromatic)}) ; 1294, 1183(ν_{C-O-C})

¹H-NMR(500MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) : δ (ppm) = 1. 43~2. 34(m, 6H, H^a, H^b, Hⁱ, H^l, Hⁿ)、

2. 51~3. 20(m, 16. 0H, H^k, H^o)、

3. 62~5. 02(m, 36. 0H, H^c, H^f, H^h)、

5. 00~6. 35(m, 40. 0H, H^g, H^j, H^{l'}, H^m, H^{m'})、

6. 39~7. 70(m, 8. 00H, H^e, H^d)、

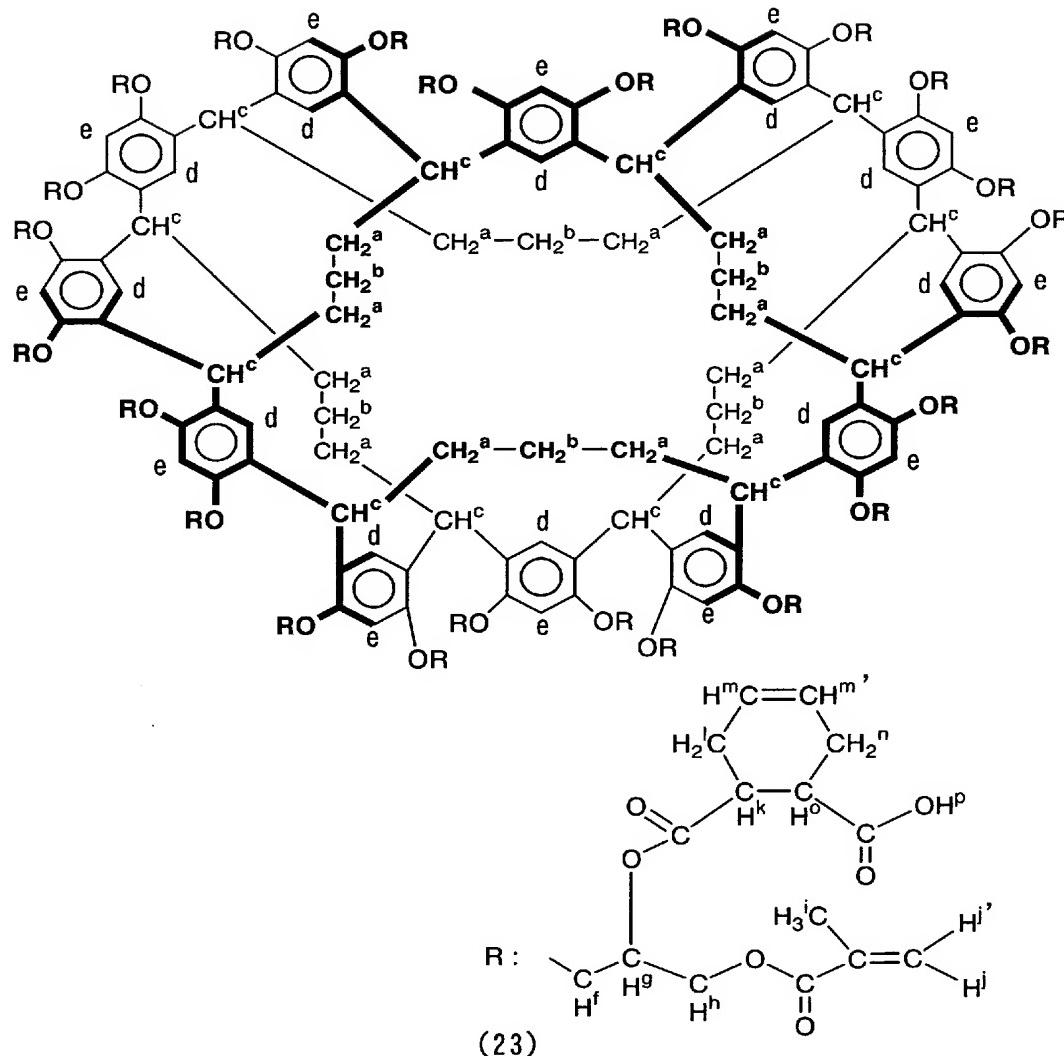
11. 8~12. 5(m, 4. 58H, H^p)

質量分析(MALDI-TOF-MS)

計算値(m/z) : 8769. 20[M+H⁺]

実測値(m/z) : 8770. 95[M+H⁺]

[0113] [化28]



[0114] (実施例19:3-クロロ-1-プロパノールを用いた誘導体の合成(スペーサーの導入))

T_3 を0.30g(0.18mmol、OH当量:4.22mmol)、TBABを0.07g(0.21mmol)秤取り、NMP3mLに溶解させた後、炭酸カリウム0.586g(4.22mmol)を加え、60°Cで12時間攪拌した。塩形成後、3-クロロ-1-プロパノールを0.35mL(4.22mmol)滴下し80°Cで5時間攪拌した。反応終了後、0.01N塩酸水溶液に落とし、析出部を60°Cで減圧乾燥後、良溶媒にメタノール、貧溶媒にエーテルを用いて再沈を行い、ともに淡赤色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析

した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(24)に示す。なお、式(24)において、各水素原子の位置に付した記号(a～h)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエーテル化率52%であることが明らかとなった。以下、式(24)に示す化合物をT₃-3₁という。

[0115] 収量0. 347g(64%)

IR(KRS):(cm⁻¹)

3332(ν_{OH})、2917(ν_{CH})、1613、1504(ν_{C=C(aromatic)})、1286、1054(ν_{C-O-C})

¹H-NMR(500MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS); δ(ppm)=1. 21～2.

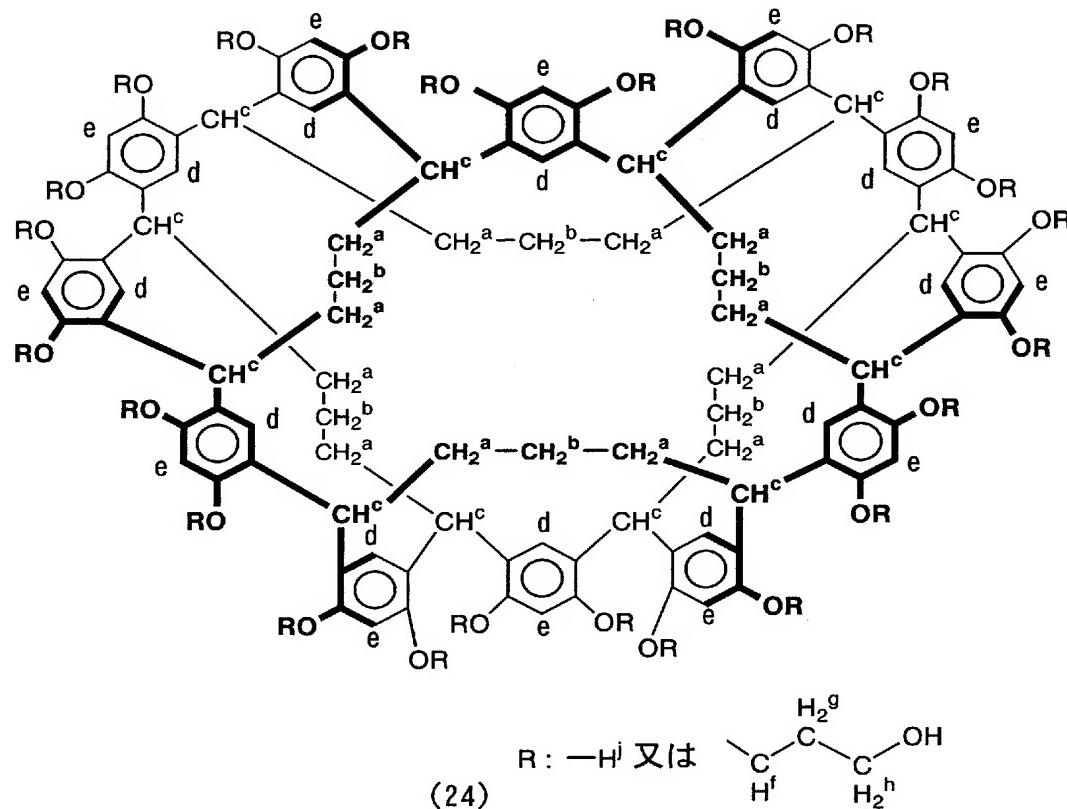
33(m、20. 3H、H^a、H^b、H^g)、

3. 56～4. 95(m、20. 6H、H^c、H^f、H^b)、

5. 79～7. 81(m、8. 00H、H^e、H^d)、

7. 85～9. 38(m、3. 84、H^j)

[0116] [化29]



[0117] (実施例20:6-クロロ-1-ヘキサノールを用いた誘導体の合成(スペーサーの導入))

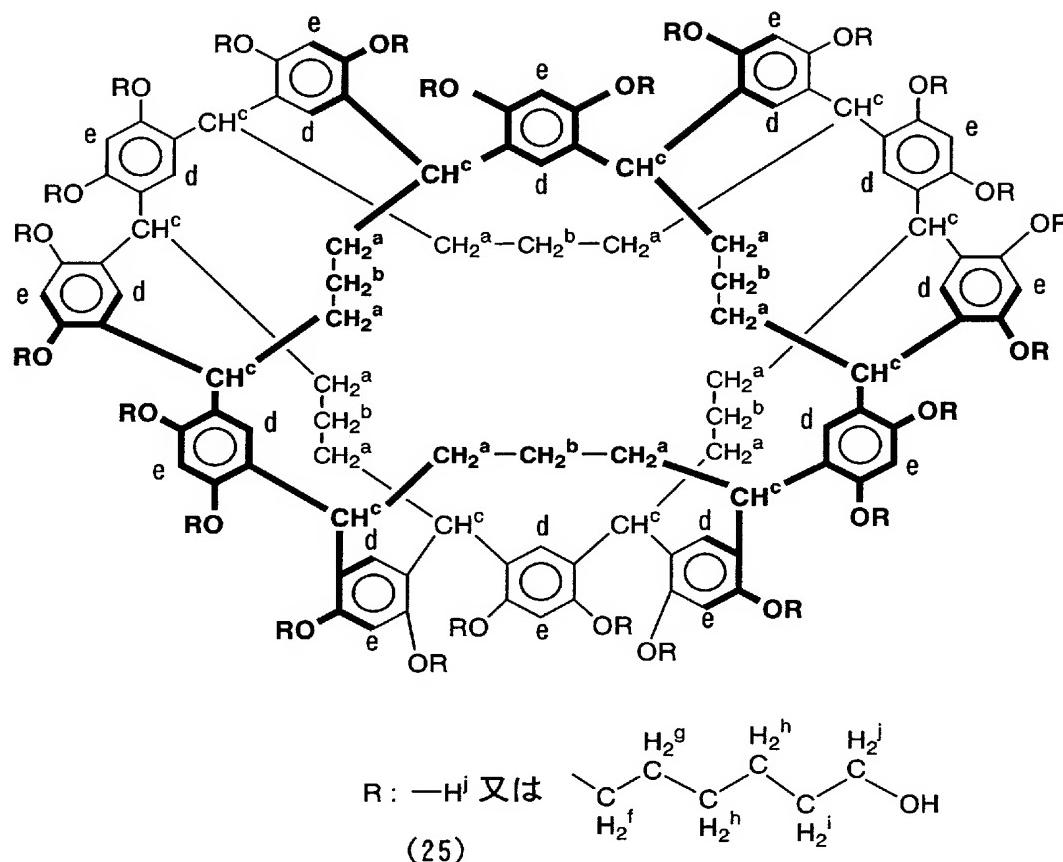
3-クロロ-1-プロパノールに代えて、6-クロロ-1-ヘキサノールを0.56mL(4.22 mmol)用いた以外は、実施例10と同様にして、淡赤色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(25)に示す。なお、式(25)において、各水素原子の位置に付した記号(a-j)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエーテル化率52%であることが明らかとなった。以下、式(25)に示す化合物をT-4₃₁といふ。

[0118] 収量0.492g(68%)

IR(KRS):(cm⁻¹)3374(ν_{OH})、2935(ν_{CH})、1612、1496($\nu_{C=C(aromatic)}$)、1291、1055(ν_{C-O-C})

¹H-NMR (600MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS)；δ (ppm)=1. 31~2. 41 (m, 45. 3H, H^a, H^b, H^g, H^h, Hⁱ)、
3. 20~4. 84 (m, 20. 7H, H^c, H^f, H^j)、
6. 06~7. 64 (t, 8. 00H, H^e, H^d)、
7. 70~9. 10 (m, 3. 84H, H^j)、

[0119] [化30]



[0120] (実施例21:3-クロロ-1-プロパノールを用いた誘導体の合成-2)

炭酸カリウムに代えて、炭酸セシウム1. 65g (5. 06mmol)を用い、3-クロロ-1-プロパノールを0. 70mL (8. 44mmol)とし、反応時間を24時間とした以外は実施例10と同様にして反応を行い、白色の固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(26)に示す。なお、式(26)において、各水素原子の位置に付した記号(a~h)は、NMRのデータにお

ける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(26)に示す化合物をT₃という。

[0121] 収量:0. 04g (6%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

3391 (ν_{OH})、2937 (ν_{CH})、1608、1502 ($\nu_{\text{C}=\text{C(aromatic)}}$)、1263、1053 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)
¹H-NMR (500MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS) : δ (ppm) = 1. 25~1. 51 (m, 4. 00H, H^b)、

1. 88~2. 34 (m, 24. 0H, H^a, H^g)、

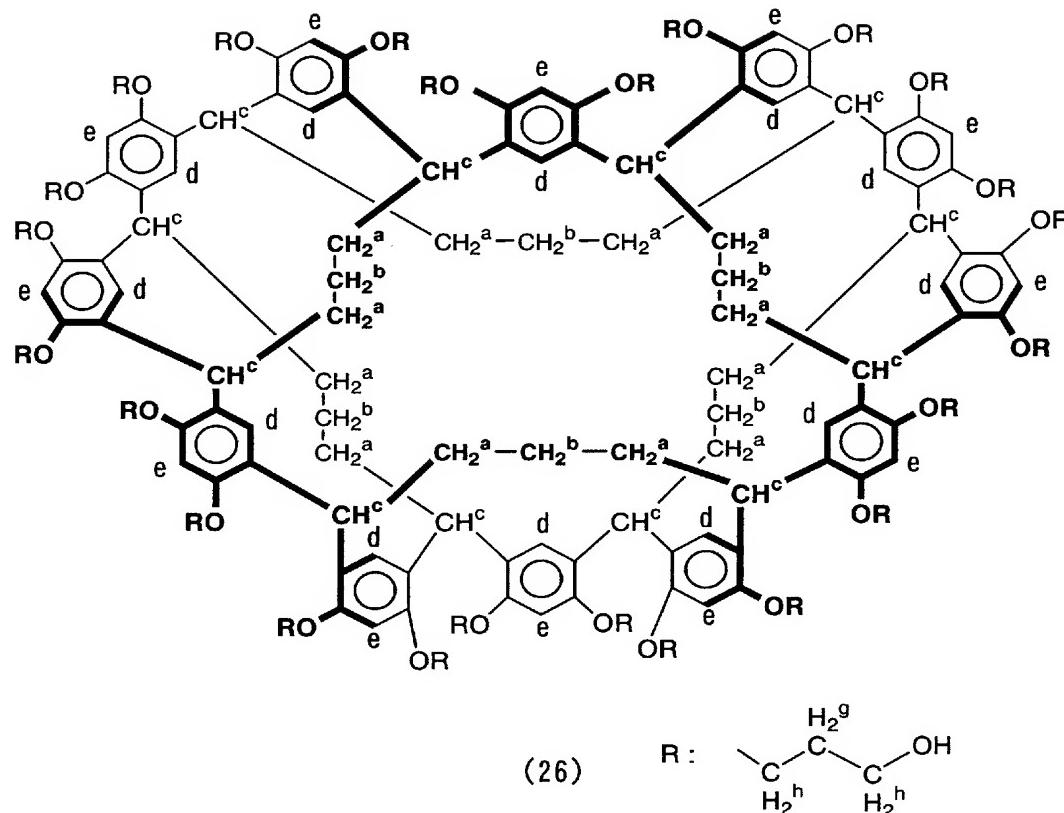
3. 56~3. 95 (m, 16. 0H, H^h)、

3. 72~4. 35 (m, 4. 00H, H^c)、

4. 54~4. 75 (m, 16. 0H, H^f)、

6. 60~6. 73 (m, 8. 00H, H^e, H^d)

[0122] [化31]



[0123] (実施例22:6—クロロ—1—ヘキサノールを用いた誘導体の合成—2)

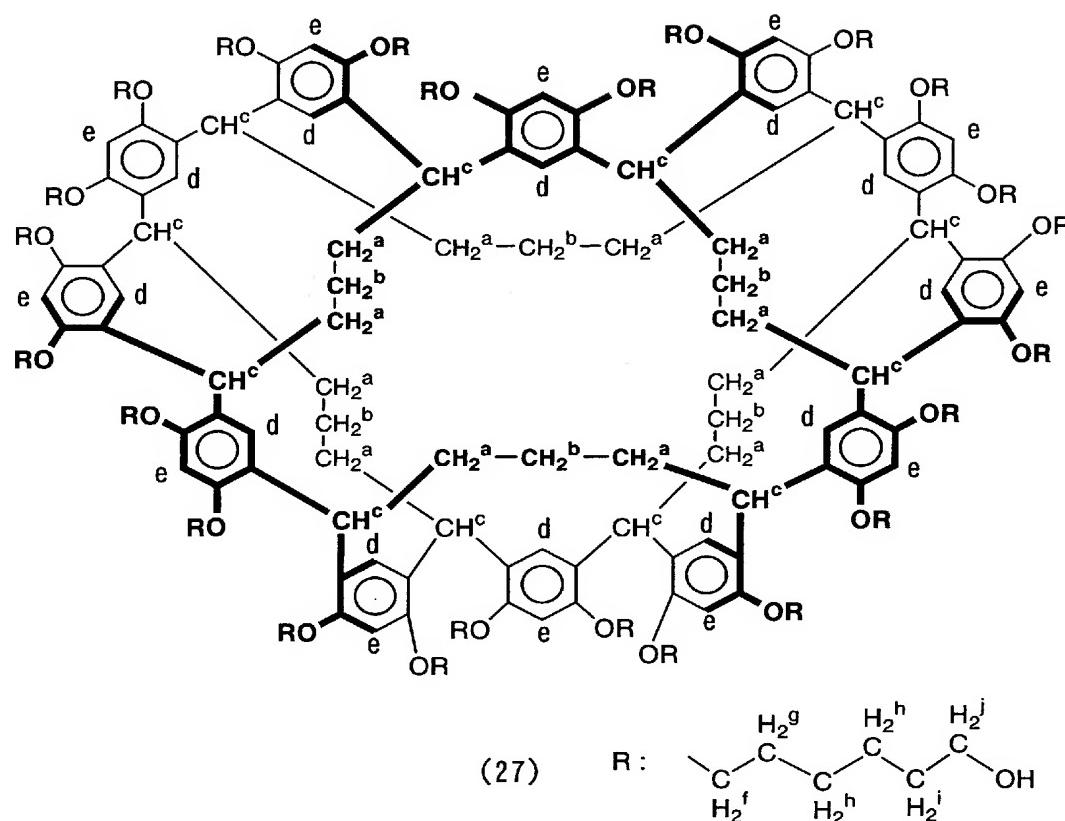
炭酸カリウムに代えて、炭酸セシウム1. 65g (5. 06mmol)を用い、6—クロロ—1—ヘキサノールを1. 12mL (8. 44mmol)とし、反応時間を3日間とした以外は、実施例1と同様にして合成を行い、褐色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H—NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(27)に示す。なお、式(27)において、各水素原子の位置に付した記号(a～j)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(27)に示す化合物をT₃—4という。

[0124] 収量0. 19g (27%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)3375 (ν_{OH})、2935 (ν_{CH})、1609、1500 ($\nu_{C=C(aromatic)}$)、1264、1055 (ν_{C-O-C})¹H—NMR (500MHz、溶媒DMSO—d₆、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 1. 31 ~ 1.

82(m、78. OH、H^a、H^b、H^g、H^h、Hⁱ)、
 3. 56~3. 64(t、16. OH、H^j)、
 3. 67~3. 79(t、16. OH、H^f)、
 4. 02~4. 11(m、4. OH、H^c)、
 5. 92~6. 73(m、8. OH、H^e、H^d)

[0125] [化32]



[0126] (実施例23:3-クロロメチル-3-エチルオキセタン(CMEO)を用いた誘導体の合成
 (カチオン重合性基の導入))

T₃を0. 30g(0. 18mmol、OH当量4. 22mmol)、TBABO. 07g(0. 21mmol)秤取り、NMP9mLに溶解させた後、水素化ナトリウム0. 25g(10. 6mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。塩形成後、CMEOを1. 70g(12. 7mmol)加え、80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、蒸留水で3回洗浄後、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム

、貧溶媒にn—ヘキサンを用いて再沈を行い、白色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR、¹H—NMR及びMALDI—TOF—MSで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(28)に示す。なお、式(28)において、各水素原子の位置に付した記号(a～i)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエーテル化率100%であることが明らかとなつた。以下、式(28)に示す化合物をT—5という。

[0127] 収量:0. 50g(70%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

2962(ν_{CH_3})、2935(ν_{CH_2})、2935(ν_{CH})、1608、1502、1460($\nu_{\text{C}=\text{C(aromatic)}}$)、1292、1107($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C(ether)}}$)、980($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C(cyclic ether)}}$)

¹H—NMR (600MHz、溶媒DMSO—d₆、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 0. 68～1. 91(m、52. 0H、H^a、H^b、H^h、Hⁱ)、

3. 96～4. 95(m、52. 0H、H^c、H^f、H^g)、

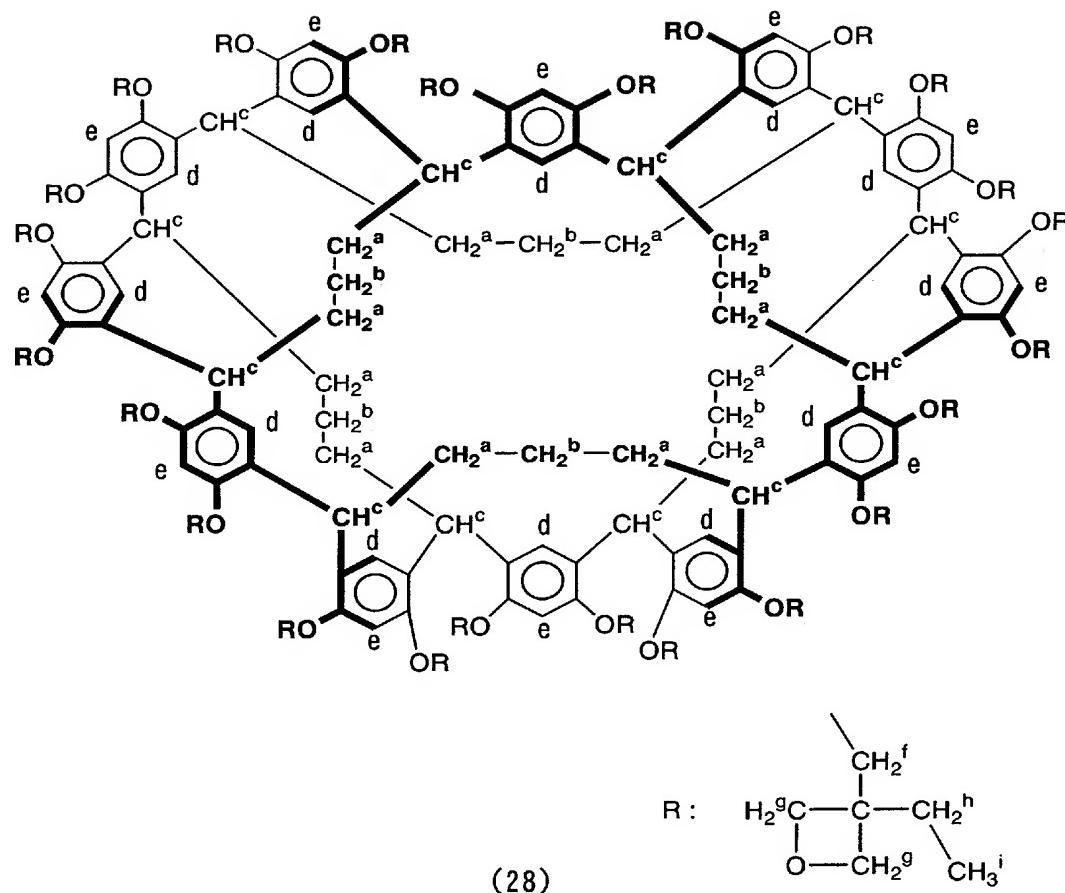
5. 42～7. 81(m、8. 00H、H^e、H^d)

質量分析(MALDI—TOF—MS)

計算値(m/z) : 4098. 74[M+K⁺]

実測値(m/z) : 4096. 47[M+K⁺]

[0128] [化33]

[0129] (実施例24: T_3 の合成条件の検討)

合成条件を表2に示す条件とし、実施例23と同様にして、誘導体(T_3 -5)の合成を行った。収率及びエーテル化率(1H -NMRで測定)を表2に示す。

[0130] [表2]

C M E O mmol (0Heq.)	塩基	時間 (h)	エーテル化率 (%)	収率 (%)
8.45(2)	Na ₂ CO ₃	48	50	73
12.7(3)	Na ₂ CO ₃	48	50	72
8.45(2)	Cs ₂ CO ₃	48	75	40
12.7(3)	Cs ₂ CO ₃	48	80	45
12.7(3)	NaH	24	98	70
12.7(3)	NaH	48	100	70

温度：80°C、TBAB:5mol%

[0131] 塩基として炭酸ナトリウムを用いた場合、仕込み比を変化させてもエーテル化率は50%であり、MALDI-TOF-MSからも選択的に12置換体が得られることがわかった。即ち、反応条件を選択することによって、所定数のOH基を残すことが可能であり、残ったOH基に別の官能基を導入することにより、官能基の複合化が可能となる。

[0132] (実施例25:2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)を用いた誘導体の合成(ラジカル重合性基の導入))

T_3 を1g(0. 58mmol、OH当量14. 4mmol)、TBABを0. 23g(0. 70mmol)秤取り、15mLのNMPに溶解させた後、水素化ナトリウム0. 68g(28. 8mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。塩形成後、2-クロロエチルビニルエーテル3. 00g(28. 8mmol)を加え、80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、蒸留水で3回洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再沈を行い、白色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR、¹H-NMR及びMALDI-TOF-MSで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(29)に示す。なお、式(29)において、各水素原子の位置に付した記号(a～i)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(29)に示す化合物を T_3 -6という。 T_3 -6について、立体構造及び分子運動を解析した結果、近接した分子同士が非常に接近し、チャンネル構造になることが確認された。このことより、ビニル基及びベンゼン環のπ-πスタッキングが強く作用し、自己集合することが示唆される。従って、自己集合を利用することにより分子量の高い分子の結晶化が容易に行われることが明らかとなった。また、チャンネル構造を利用して、チャンネル内部に導電性ポリマーを配置することにより、絶縁性であるカリックスアレーン系誘導体に囲まれた非常に微細な導電路を形成することができ、超微細電子回路等種々の分野に適用しうる。

[0133] 収量:1. 54g(78%)

IR(KRS):(cm⁻¹)

2939(ν_{CH})、1617($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)、1500、1455($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{aromatic})}$)、1294、1158($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$)、1005($\nu_{\text{C}=\text{O}-\text{C}}$)

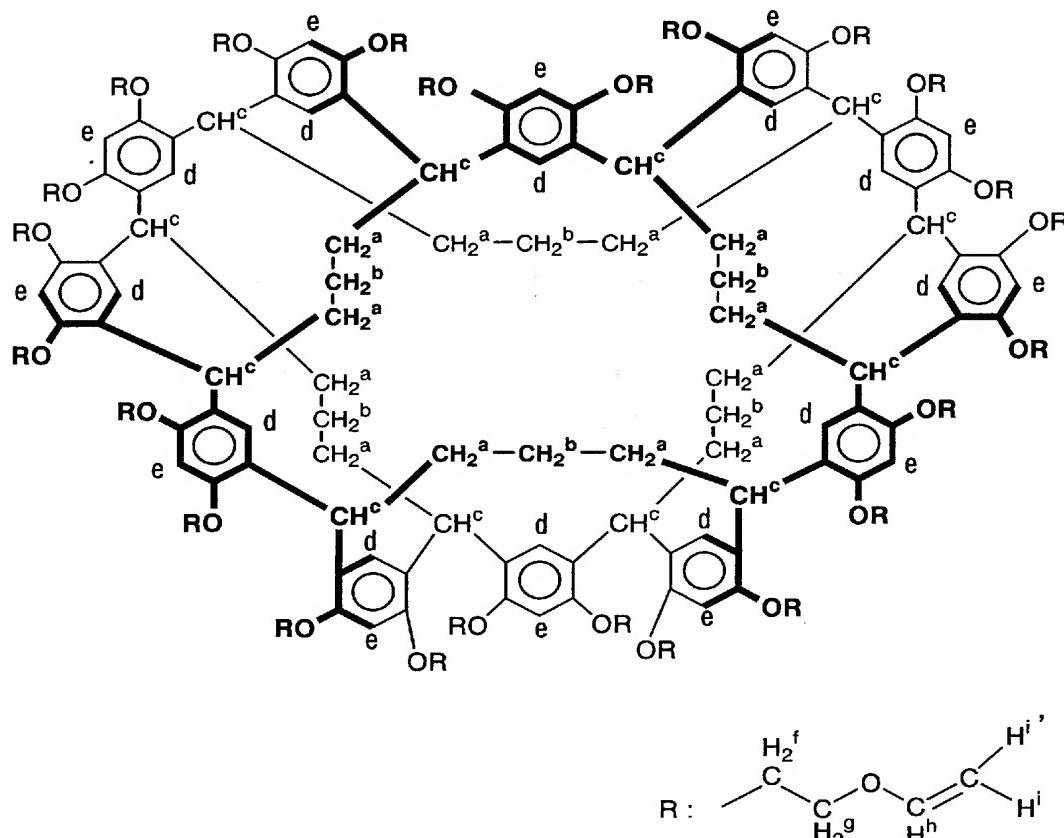
¹H-NMR (600MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 0.28~1.37 (m, 4.00H, H^b)、
 1.37~2.37 (m, 8.00H, H^a)、
 3.65~4.75 (m, 52.0H, H^c, H^f, H^g, Hⁱ, H^j)、
 6.00~7.50 (m, 16.0H, H^e, H^d, H^h)

質量分析(MALDI-TOF-MS)

計算値(m/z) : 3387.30[M]

実測値(m/z) : 3387.44[M]

[0134] [化34]



[0135] (実施例26:T₃-5及びT₃-6の光カチオン重合)

オキセタンを有するT₃-5及びビニルエーテルを有するT₃-6に光酸発生剤としてビス[4-(ジフェニルスルfonylo)フェニル]スルフイド-ビス(ヘキサフルオロスulfate

) (以下、DPSPという)を官能基に対して1mol%或いは5mol%添加し、クロロホルムに溶解させKBr板に塗布し、室温で乾燥させ、フィルム状態で超高压水銀灯(波長: 360nm、光度: 15mW/cm²)を用いて、光カチオン重合を行った。転化率はFT-IRを用いてフェニル基の吸収ピークを基準にし、環状エーテル残基の吸収ピーク(T_{3-5} 或いはビニルエーテル残基(T_{3-6}))の減少を算出した。結果を各々図6及び図7に示す。更に、360秒間の光照射を行ったフィルムを150°Cで加熱し、温度効果を検討した。結果を各々図8及び図9に示す。

- [0136] ビニルエーテルを有する T_{3-6} では、光照射により、ビニル基に起因した1617cm⁻¹のピークが減少した。また、ビニルエーテルに起因した1293cm⁻¹の吸収ピークが1187cm⁻¹にシフトし、更にエーテルの吸収ピークが増大したことから、目的とするカチオン重合が進行していることが示された。光カチオン重合は迅速に進行し、360秒間の光照射で転化率は80% (5mol%のDPSP)、及び40% (1mol%のDPSP)に達した。DPSPを5mol%で添加した系ではほとんどのビニルエーテルが重合し、分子運動性が低くなり、150°Cで加熱を行っても転化率は向上しなかった。
- [0137] オキセタンを有する T_{3-5} の光カチオン重合は迅速に進行し、360秒間の光照射で転化率は60% (5mol%のDPSP)に達した。また、光照射を行ったフィルムを加熱することで80%まで転化率が向上した。 T_{3-6} と同様に分子運動性が低くなり、150°Cで加熱を行ってもそれほど転化率は向上しなかった。
- [0138] (実施例27: (T_{3-6})の光ラジカル重合)
エーテル化率100%の T_{3-6} について、実施例16と同様に光硬化反応を行った。なお、転化率は1617cm⁻¹のビニル基($\nu_{C=C}$)に起因する吸収の減衰から算出した。その結果、1分間の光照射後で転化率は15%に達した。
- [0139] (実施例28: T_{3-6} の脱ビニル化)
 T_{3-6} 、0.50g (0.15mmol、OH当量3.55mmol)を秤取り、エーテルと塩化メチレンを4:1(v/v)の比率で混合した混合溶媒に完全に溶解させた。12N塩酸0.35mL (4.26mmol)を滴下し、室温で5分間攪拌した。その後、大量のエーテルを注ぎ沈殿物をろ過し、エーテルとメタノールの混合溶媒で3回洗浄し、うぐいす色の粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示

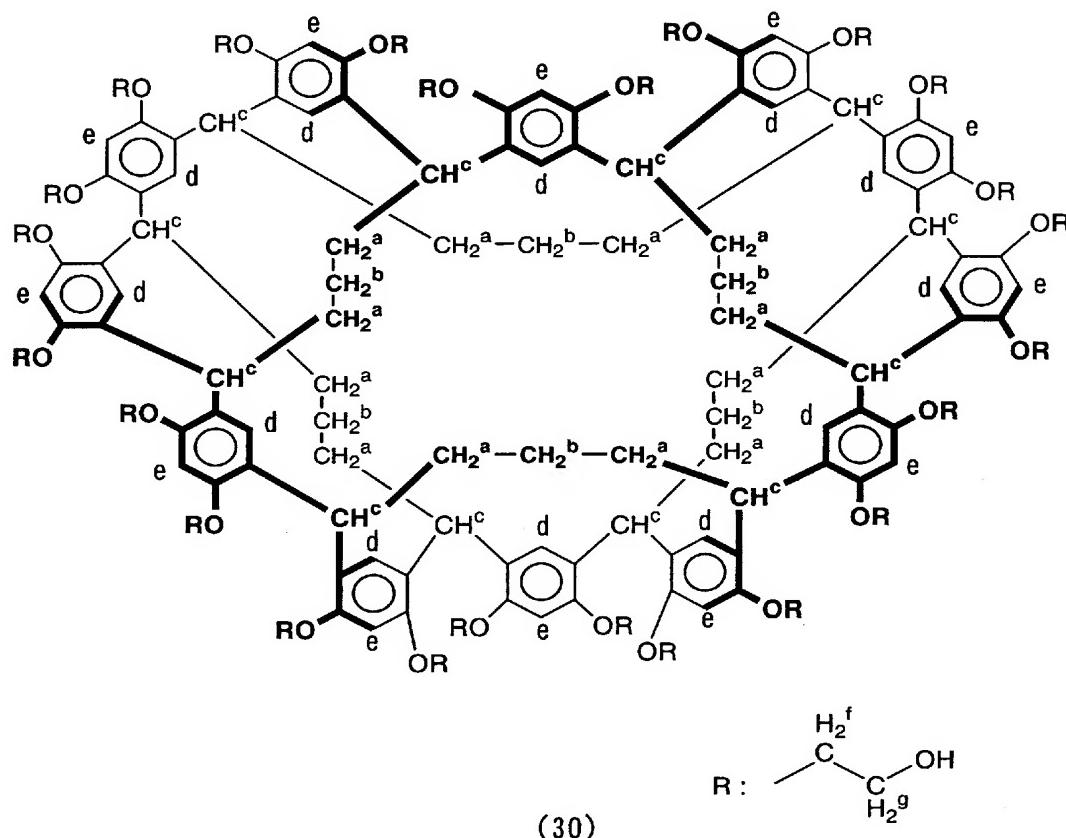
し、この化合物の構造を式(30)に示す。なお、式(30)において、各水素原子の位置に付した記号(a~j)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体は完全に脱ビニルされ、ヒドロキシエチル基となったことが明らかとなった。以下、式(30)に示す化合物をT-7³という。

[0140] 収量:0. 37g(91%)

IR(KRS):(cm⁻¹)

3367(ν_{OH})、2929(ν_{CH})、1499、1450($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{aromatic})}$)、1293、1187($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$)
¹H-NMR(600MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS); δ (ppm)=0. 18~2.
 31(m、12. OH、H^a、H^b)、
 3. 25~5. 94(m、36. OH、H^c、H^f、H^g)、
 6. 50~8. 30(m、8. OH、H^e、H^d)

[0141] [化35]



[0142] (実施例29:(β -メタクリロイル)エトキシ基の導入)

50mLの三口フラスコに回転子を入れ、T₃-7を1. 38g(0. 5mmol、OH当量24mol)量り取った後、ピリジン5. 69g(72mmol)に溶解させ、メタクリル酸無水物(MAA)7. 39g(48mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで希釈し、炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、更に蒸留水で2回洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた。乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にエーテルを用いて再沈精製を行い、沈殿物を回収し、室温で減圧乾燥した。その結果、生成物として白色の粉末固体を得た。得られた粉末固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(31)に示す。なお、式(31)において、各水素原子の位置に付した記号(a-i)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエステル化100%であり、ヒドロキシエチル基のOH基にMAAが縮合し、(β-メタクリロイル)エトキシ基が導入されたことが明らかとなった。以下、式(31)に示す化合物をT₃-8という。

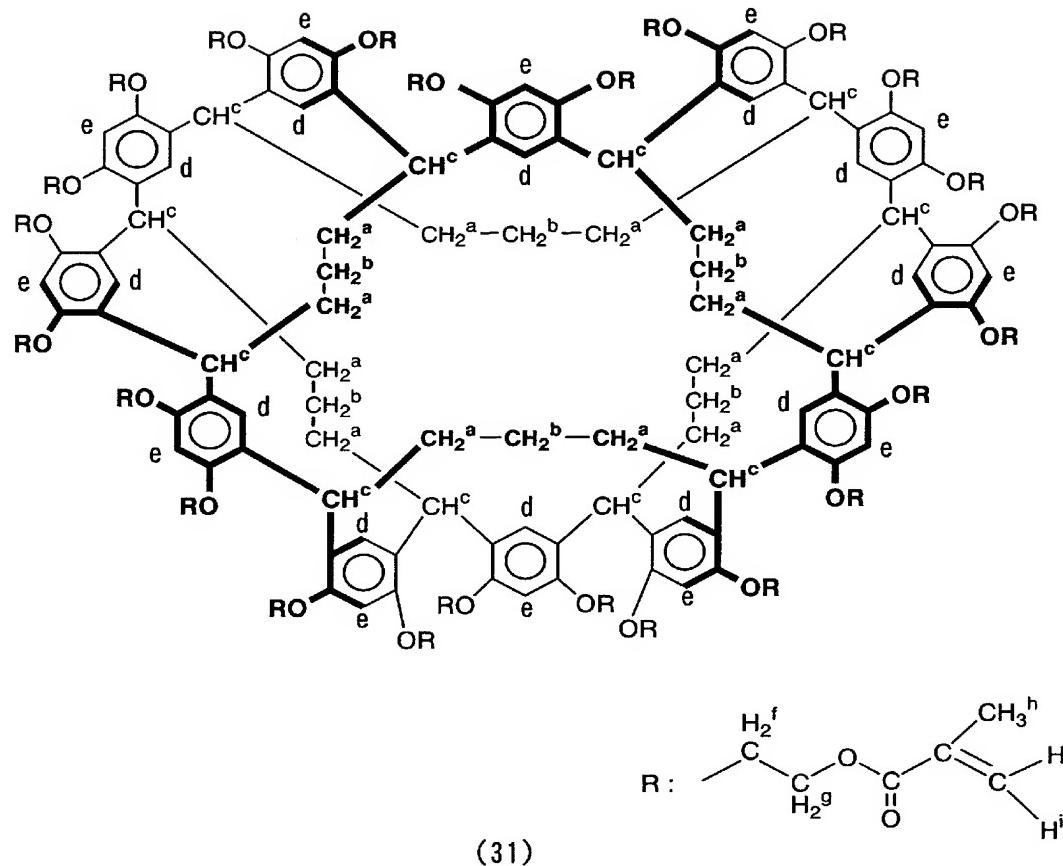
[0143] 収量:2. 23g(72%)

IR(KRS):(cm⁻¹)

2929(ν_{CH})、1719($\nu_{\text{C=O(ester)}}$)、1636($\nu_{\text{C=C(methacryl)}}$)、1501($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)、1295、164($\nu_{\text{C-O-C}}$)

¹H-NMR(500MHz、溶媒DMSO-d₆、内部標準TMS); δ(ppm)=1. 64~2. 45(m、28. OH、H^a、H^b、H^b)、3. 40~5. 11(m、36. OH、H^c)、5. 58~8. 43(m、24. OH、H^e、H^d、Hⁱ、H^j)

[0144] [化36]

[0145] (実施例30: T_3 の光硬化反応)

T_3 を用いて、実施例16、17と同様に光硬化反応を行った。その結果、約40%の転化率で架橋が起り、 T_3 -1よりも高く、 T_3 -2よりも低い光反応性を示した。これは T_3 -1よりもメタクリロイル基の分子運動性に優れるためにこれより光反応性が高く、 T_3 -2のように水酸基を有していないためにこれよりも光反応性が低くなったものと考えられる。

[0146] (実施例31:CMEOとMACを用いたハイブリッド型誘導体の合成)

実施例24において、塩基として炭酸ナトリウムを用いて得られたエーテル化率50%のCMEO誘導体を原料とし、実施例1と同様にしてMACを反応させた。得られた白色固体の構造をIR及び¹H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(32)に示す。なお、式(32)において、各水素原子の位置に付した記号(a~

k)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体は残りの水酸基が総てエステル化され、CMEO由来の置換基が50%、MAC由来の置換基が50%導入されたハイブリッド型の誘導体であることが明らかとなった。以下、式(32)に示す化合物をT₃-9という。

[0147] 収量:1. 62g(86%)

IR (KRS) : (cm⁻¹)

2962 (ν_{CH_3})、2932 (ν_{CH_2})、2870 (ν_{CH})、1735 ($\nu_{\text{C=O(ester)}}$)、1637 ($\nu_{\text{C=C(methacryl)}}$)
 1611、1498、1458 ($\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$)、1293、1131 ($\nu_{\text{C-O-C(ether)}}$)、982 ($\nu_{\text{C-O-C(cyclic)}}$$
 $_{\text{ether}}$)$

¹H-NMR (600MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 0. 68~1. 27 (m, 20. OH, H^f, H^g)、

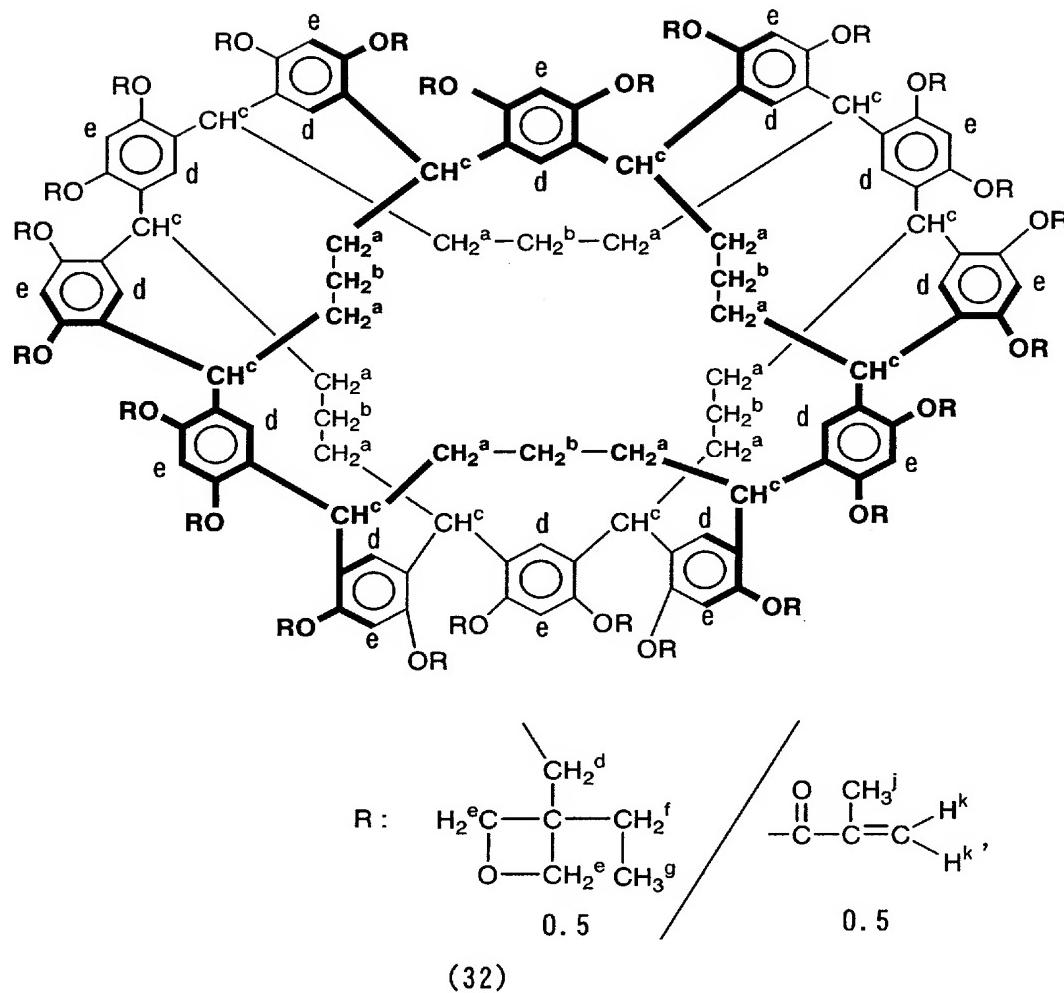
1. 55~2. 62 (m, 24. OH, H^a, H^b, H^j)、

3. 00~5. 20 (m, 28. OH, H^c, H^e, H^d)、

5. 48~6. 20 (m, 8. OH, H^k, H^{k'})、

6. 32~7. 24、7. 27~7. 75 (m, 8. OH, H^h, Hⁱ)

[0148] [化37]



[0149] (実施例32:熱的特性の評価)

表3に示す誘導体の分解開始温度、5%質量減少温度及びガラス転移温度を、TG／DTA及びDSCを用いて測定した。結果を表3に示す。いずれもガラス転移温度は観測されなかった。また、いずれも、高い耐熱性を有することが確認された。 T_g とビニルエーテルを脱保護してスペーサーを導入した T_g-7 を比較すると、分解開始温度と5%質量減少温度はスペーサーを導入してもほとんど変化はなかった。これらが他の誘導体と比較して分解開始点が早いのは、水酸基に起因したわずかな酸性度によるものである。フェノール性水酸基を有する T_g がより分解開始点が早いという結果になった。 T_g-2a はフタル酸のエステル結合の分解とメタクリロイル基のエステル結合の

分解で、二段階で分解した。メタクリロイル基に起因する分解開始点は、 $T_3 - 2$ と良く一致した。

[0150] [表3]

T_3 誘導体名	エステル又は エーテル化率 (%)	第1分解温度 (°C) (*1)		第2分解温度 (°C) (*2)
		分解開始温度	5 %分解温度	
T_3	0	333	365	—
$T_3 - 1$	100	387	418	—
$T_3 - 2$	100	332	365	—
$T_3 - 2 a$	100	196	226	320
$T_3 - 6$	100	336	365	—
$T_3 - 5$	100	347	387	—
$T_3 - 7$	100	375	348	—
$T_3 - 8$	100	348	390	—
$T_3 - 9$	100	358	390	—

(*1) : TG/DTAを用い、窒素雰囲気中、昇温速度10°C/minで測定

(*2) : DSCを用い、窒素雰囲気中、昇温速度10°C/minで測定

[0151] (実施例33:溶解性試験)

表4に示す誘導体を各2mg量り取り、表4に示す溶媒2mlを加え、溶解性試験を行った。結果を表4に示す。水酸基を修飾することによって、溶解性が増し、十分なフィルム形成能を有することが明らかとなった。

[0152] [表4]

溶媒	T ₃	T ₃ -1	T ₃ -2	T ₃ -2 a	T ₃ -6	T ₃ -5	T ₃ -7	T ₃ -8	T ₃ -9
水	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタノール	-	-	++	++	-	++	-	-	+-
2-プロパノール	-	+-	+	+	+	++	-	-	+
n-ヘキサン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アセトン	-	++	++	++	++	++	-	++	++
クロロフルム	-	++	++	++	++	++	-	++	++
THF	+-	++	++	++	++	++	-	++	++
DMF	++	++	++	++	++	++	++	++	++
NMP	++	++	++	++	++	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PGMEA	-	++	++	+	++	++	-	++	++
2-ヘプタン	-	++	+	+	++	++	-	++	++
フィルム形成性	×	○	○	○	○	○	×	○	○

溶解性 ++ : 室温で溶解、+ : 加熱により溶解、- : 部分的に溶解、- : 不溶

フィルム形成性 ○ : フィルム形成可能、× : フィルム形成できず
(キヤスト溶媒 : クロロフルム)

[0153] (実施例43:カリックスアレーン-キャビタントの合成)

メチルレゾルシノールとグルタルアルデヒドを原料として用い、実施例1と同様の方法で、カリックスアレーン系化合物を得た。この化合物0.46g(0.25mmol, OH当量6

mmol)、 K_2CO_3 0.82g(6.5mmol)及び、TBABO.01g(OH当量に対し0.05mol%)をN-メチルピロリドン4mLに溶解させ、50°C 3時間攪拌した。次に、ジブロモメタン1.55g(8mmol)を加え、80°Cで24時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を0.1M塩酸水溶液中に注ぎ酸析した。沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄後、減圧乾燥して淡褐色固体を得た。得られた固体を塩化メチレンに溶解させシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; CH_2Cl_2)で単離を行い、白色固体を得た。構造決定は、IR、MALDI-TOF-MS、 1H -NMRを行った。この分析結果より、得られた誘導体は、式(33)に示す構造であることが確認された。なお、式(33)において、各水素原子の位置に付した記号(a-f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。また、この誘導体はアセトン、塩化メチレンに溶解した。

[0154] 収量:0.106g(21%)

IR(KRS):(cm⁻¹)

2933(ν_{C-H})、1477(ν_{C=C(aromatic)})、1094(ν_{C-O-C})

1H -NMR(600MHz、溶媒CDCl₃、内部標準TMS); δ(ppm)=1.72~1.97(m, 24. OH, H^a, H^b, H^e)、

4.26(br s, 4. OH, H^f)、

4.83~5.01(m, 4. OH, H^c)、

5.87(br s, 4. OH, H^f)、

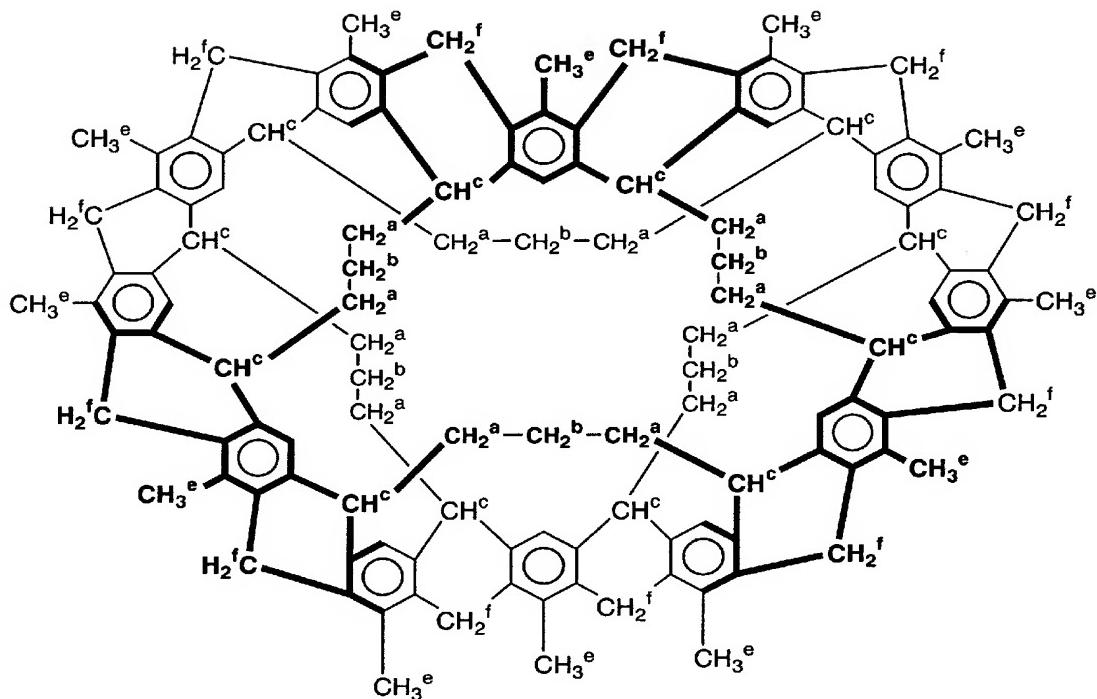
6.98~7.21(m, 4. OH, H^d)

MALDI-TOF-MS

計算値(m/z):2015.96[M+H]⁺

実測値(m/z):2016.12[M+H]⁺

[0155] [化38]



(33)

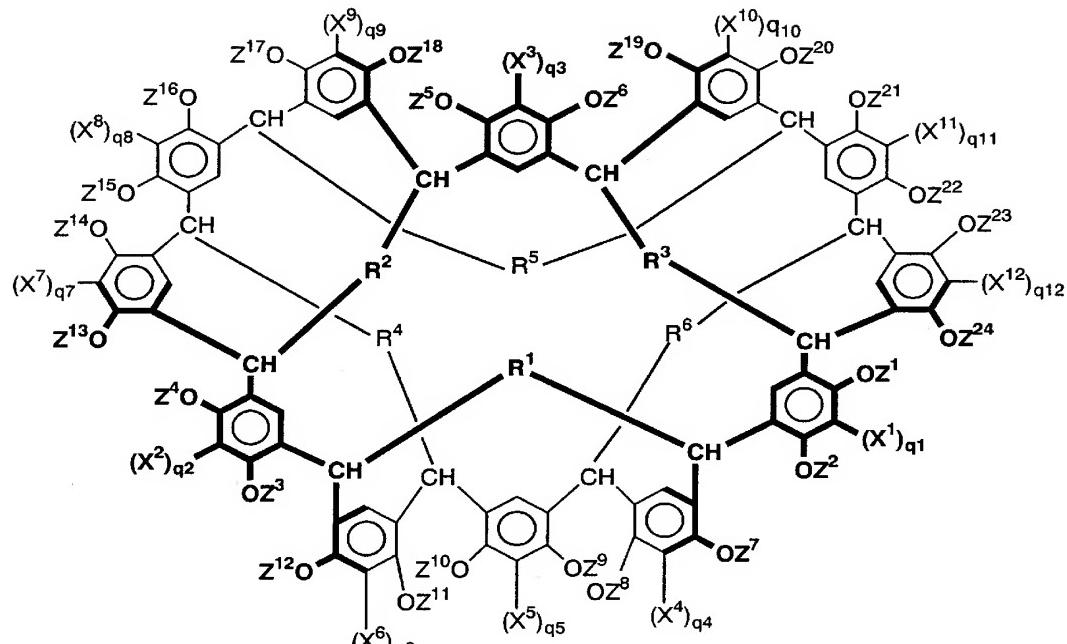
産業上の利用可能性

[0156] 以上説明してきたように、本発明のカリックスアレーン系の化合物は、包摶化合物としての利用が期待でき、更に官能基の導入により機能化されたカリックスアレーン系誘導体は耐熱性が高く、硬化性組成物やレジスト用組成物への利用及び包摶化合物としての利用、更に高機能を有する誘導体の中間体としての利用など幅広い分野での利用が期待できる。そして、本発明の製造方法により、このような化合物を用意に製造することができる。また、本発明の中間体は、このような化合物の原料として好適に使用することができる。更に、カリックスアレーン系誘導体を含む組成物は成膜性が改良されているため、高い耐熱性を有する膜を形成することができ、フォトレジストやその他の用途に幅広く利用することができる。

請求の範囲

[1] 式(1)で表されるカリックスアレン系化合物。

[化1]

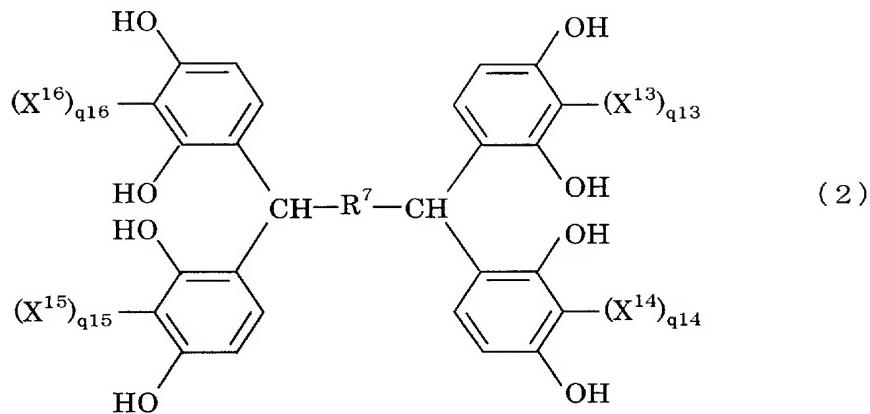


(1)

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^1 \sim X^{12}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $Z^1 \sim Z^{24}$ は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し; $q^1 \sim q^{12}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

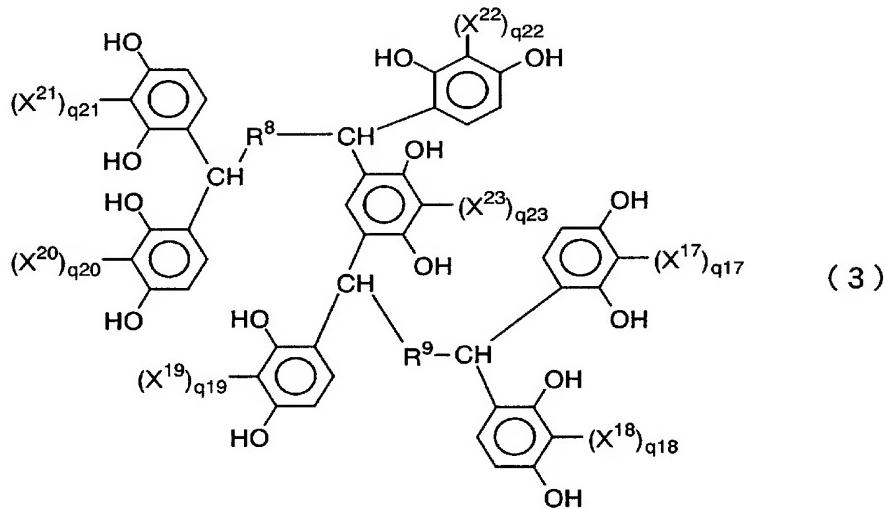
[2] 式(1)において、 $X^1 \sim X^{12}$ が各々メチル基である請求項1に記載のカリックスアレン系化合物。

- [3] 式(1)において、 $q^1 \sim q^{12}$ が0である請求項1に記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [4] 式(1)において、 $R^1 \sim R^6$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基である請求項1～3の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [5] 式(1)において、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基の総てが水素原子である請求項1～4の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [6] 式(1)において、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つが水素原子以外の基である請求項1～4の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [7] 式(1)において、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基を有する請求項6に記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [8] 前記重合性官能基が、重合性不飽和基及び／又は環状エーテル基である請求項7に記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [9] 式(1)において、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する請求項6～8の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [10] 前記アルカリ可溶性基が、カルボキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれた少なくとも1種である請求項9に記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [11] 式(1)において、 $Z^1 \sim Z^{24}$ で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有する請求項6～10の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物。
 - [12] 式(2)～(8)で表される群から選ばれる少なくとも1つのカリックスアレーン系化合物の中間体。
- [化2]



(式中、R⁷は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X¹³～X¹⁶は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;q¹³～q¹⁶は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

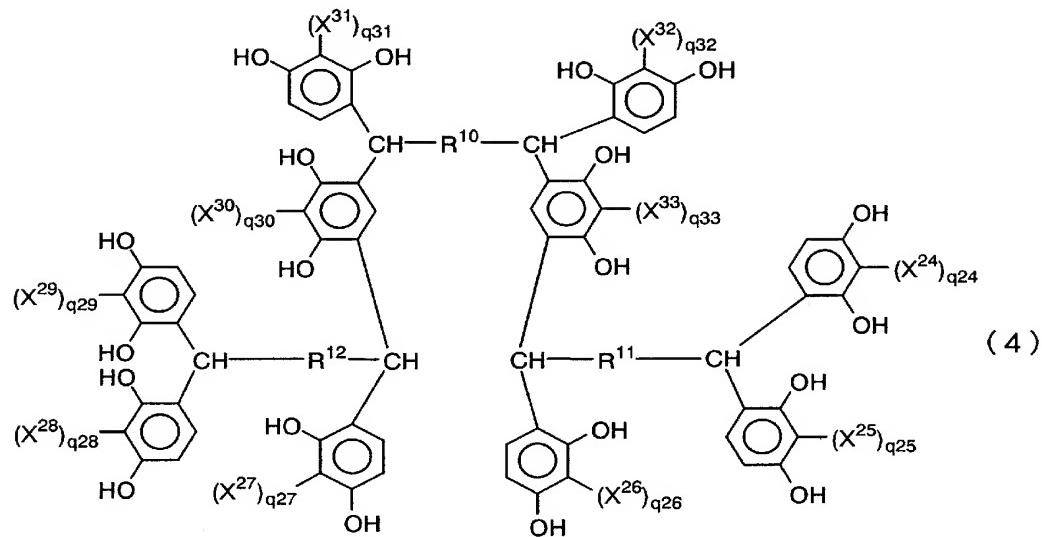
[化3]



(式中、R⁸及びR⁹は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X¹⁷～X²³は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換ア

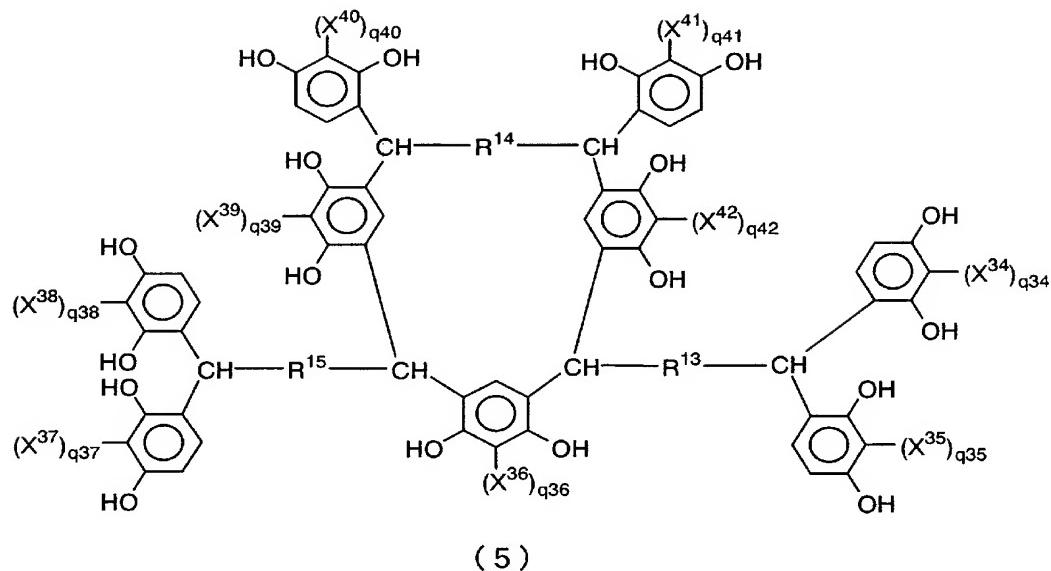
ルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{17} \sim q^{23}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[化4]



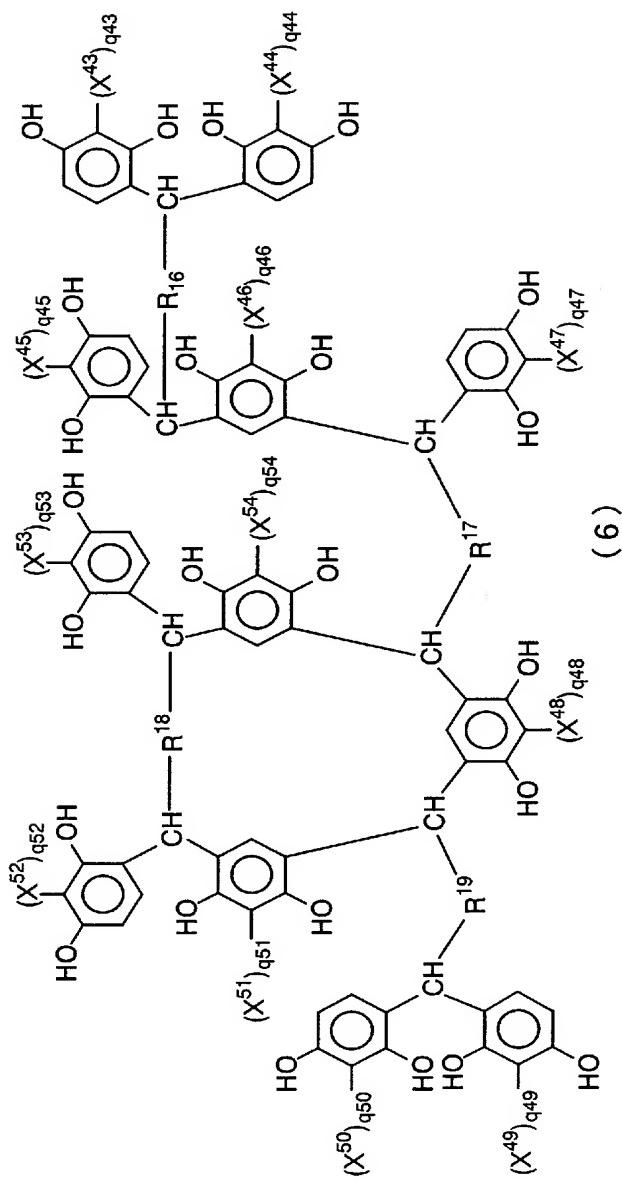
(式中、 $R^{10} \sim R^{12}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{24} \sim X^{33}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{24} \sim q^{33}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[化5]



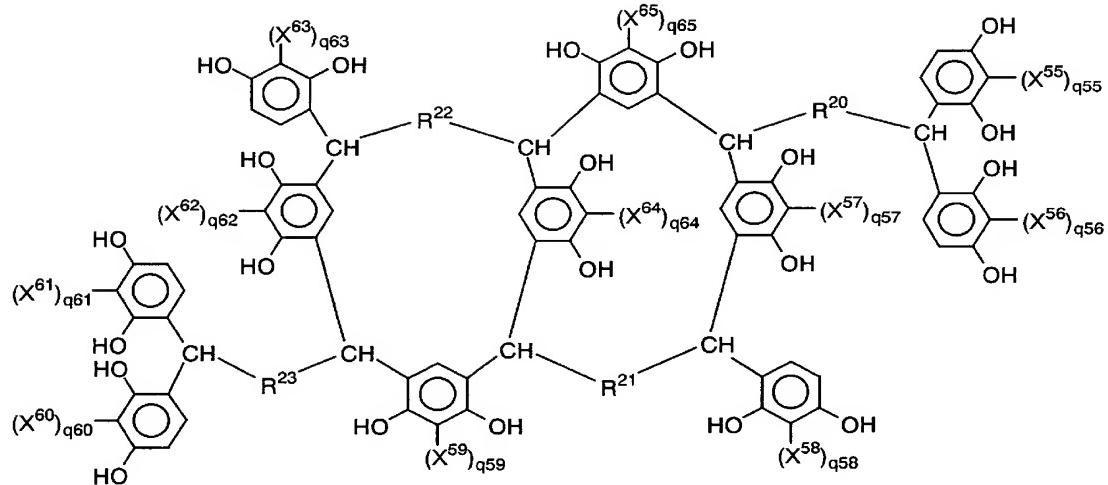
(式中、 $R^{13} \sim R^{15}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{34} \sim X^{42}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{34} \sim q^{42}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[化6]



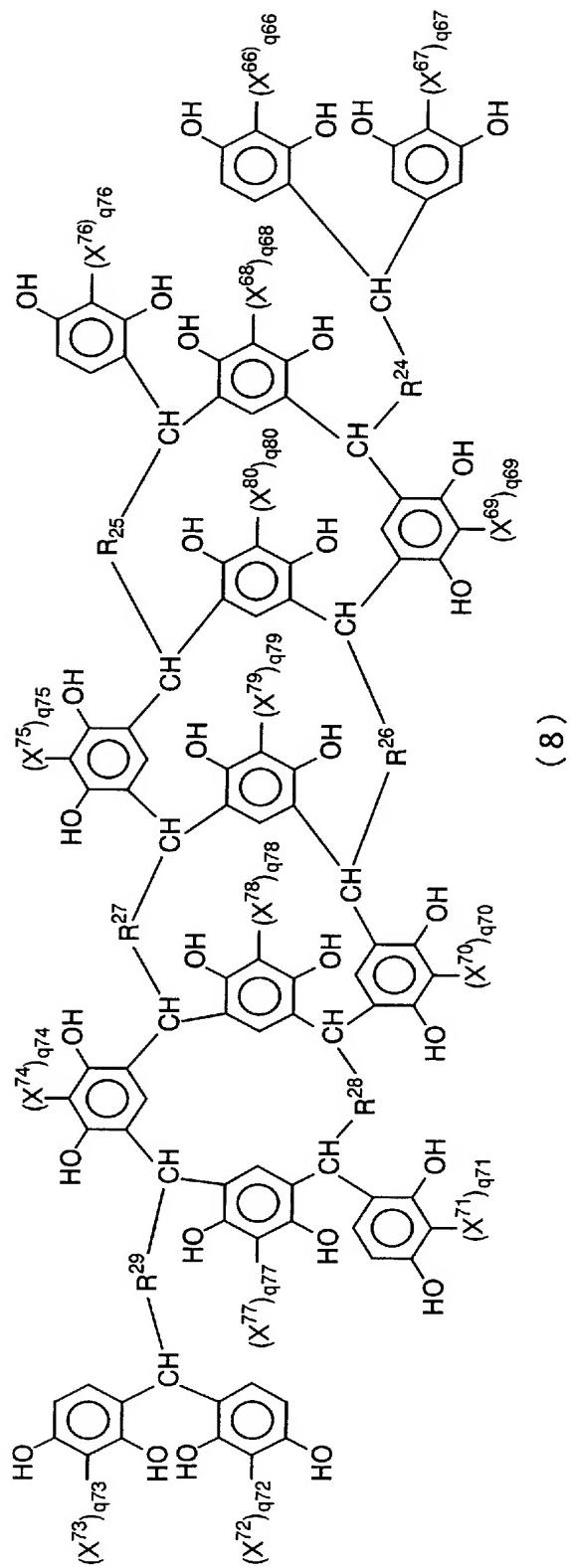
(式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; $X^{43} \sim X^{54}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; $q^{43} \sim q^{54}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[化7]



(式中、R²⁰～R²³は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X⁵⁵～X⁶⁵は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基;q⁵⁵～q⁶⁵は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

[化8]



(式中、R²⁴～R²⁹は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基;X⁶⁶

$\sim X^{80}$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； $q^{66} \sim q^{80}$ は相互に独立に0又は1の整数を表す。)

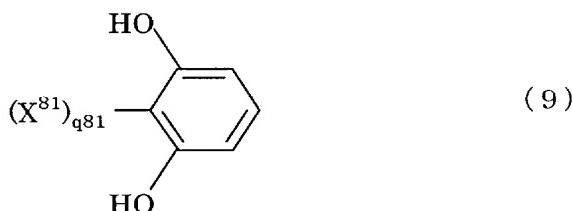
[13] 式(2)～(8)において、 $X^{13} \sim X^{80}$ がメチル基である請求項12に記載のカリックスアレン系化合物の中間体。

[14] 式(2)～(8)において、 $q^{13} \sim q^{80}$ が0である請求項12に記載のカリックスアレン系化合物の中間体。

[15] 式(2)～(8)において、 $R^7 \sim R^{29}$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8のアルキレン基である請求項12～14の何れかに記載のカリックスアレン系化合物の中間体。

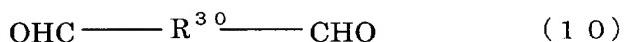
[16] 式(9)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物及び式(10)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を縮合させるカリックスアレン系化合物の製造方法。

[化9]



(式中、 X^{81} は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； q^{81} は0又は1の整数を表す。)

[化10]



(式中、 R^{30} は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

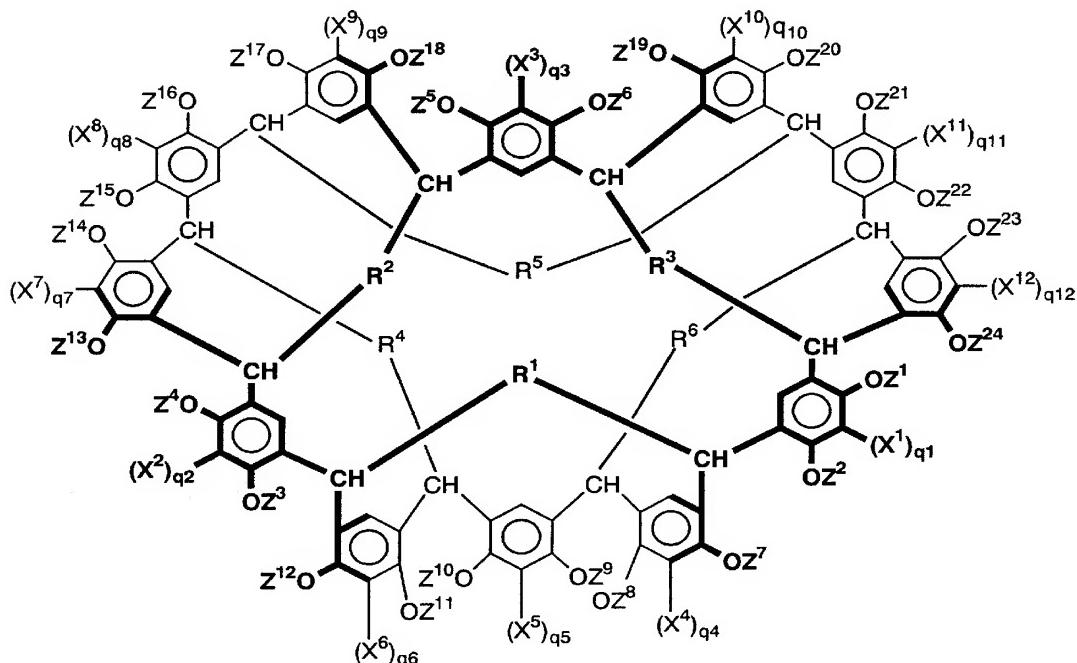
[17] 式(9)において、 X^{81} がメチル基である請求項16に記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

[18] 式(9)において、 q^{81} が0である請求項16に記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

[19] 式(10)において、 R^{30} が炭素数3、5、7又は8のアルキレン基である請求項16～18の何れかに記載のカリックスアレーン系化合物の製造方法。

[20] 式(1)で表されるカリックスアレーン系化合物及び前記化合物を溶解する溶剤を含む組成物。

[化11]



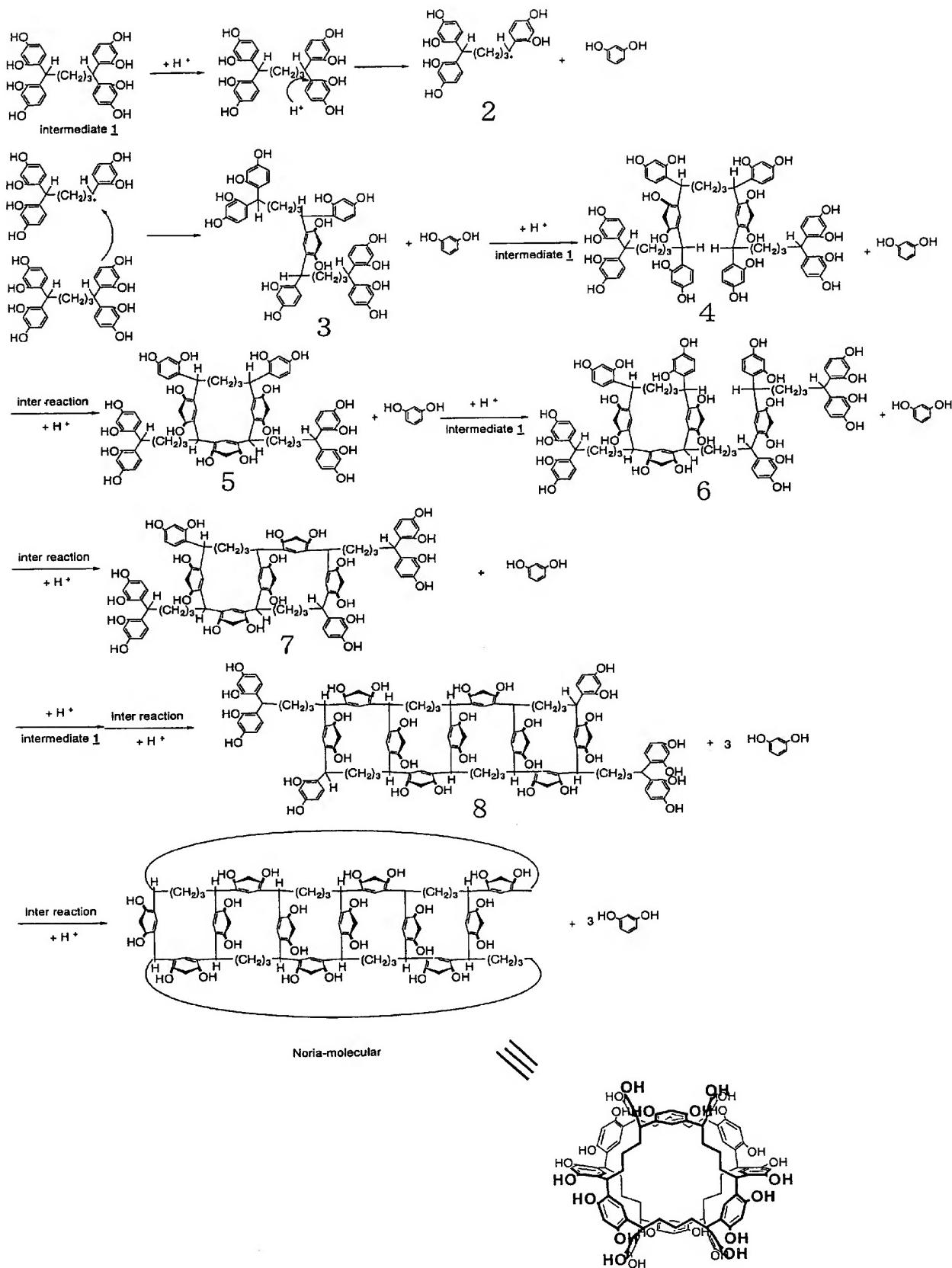
(1)

(式中、 R^1 ～ R^6 は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基; X^1 ～ X^{12} は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基; Z^1 ～ Z^{24} は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキ

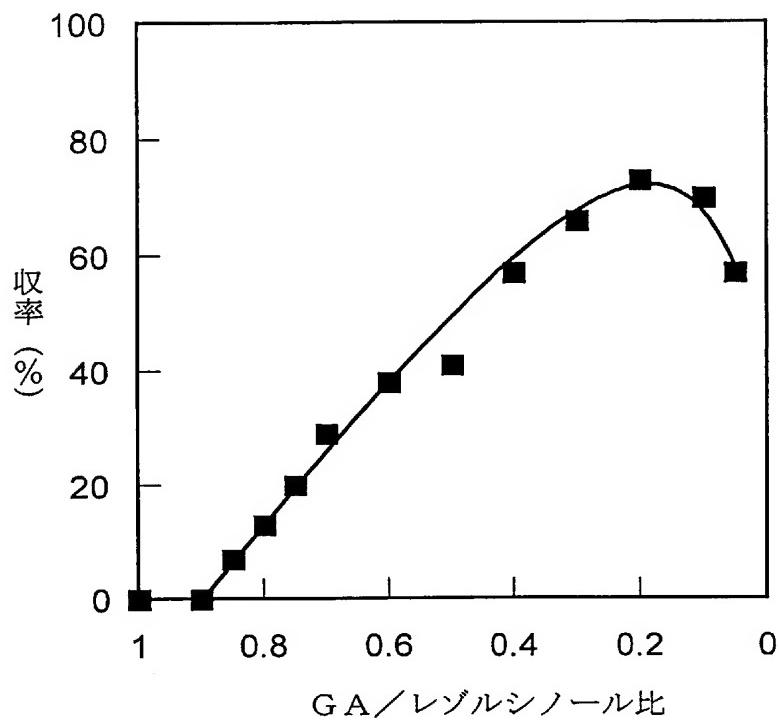
ル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基、或いは隣り合う2つのZが結合して形成する炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し； q^1 ～ q^{12} は相互に独立に0又は1の整数を表す。）

- [21] 前記カリックスアレーン系化合物が、式(1)において Z^1 ～ Z^{24} で表される基のうち少なくとも1つが重合性官能基を有する化合物であって、重合開始剤を更に含む請求項20に記載の組成物。
- [22] 前記カリックスアレーン系化合物が、式(1)において Z^1 ～ Z^{24} で表される基のうち少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する化合物である請求項20に記載の組成物。

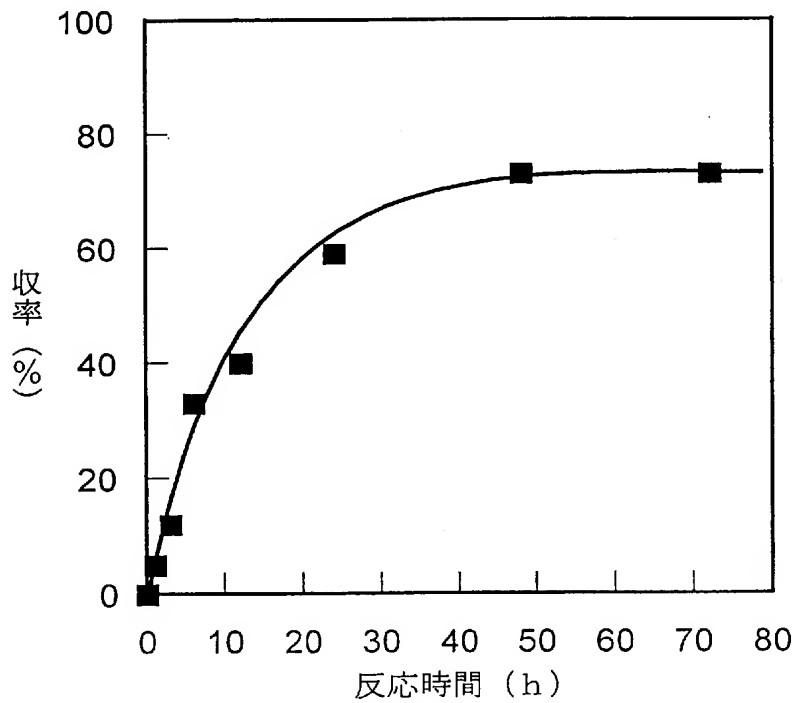
[図1]



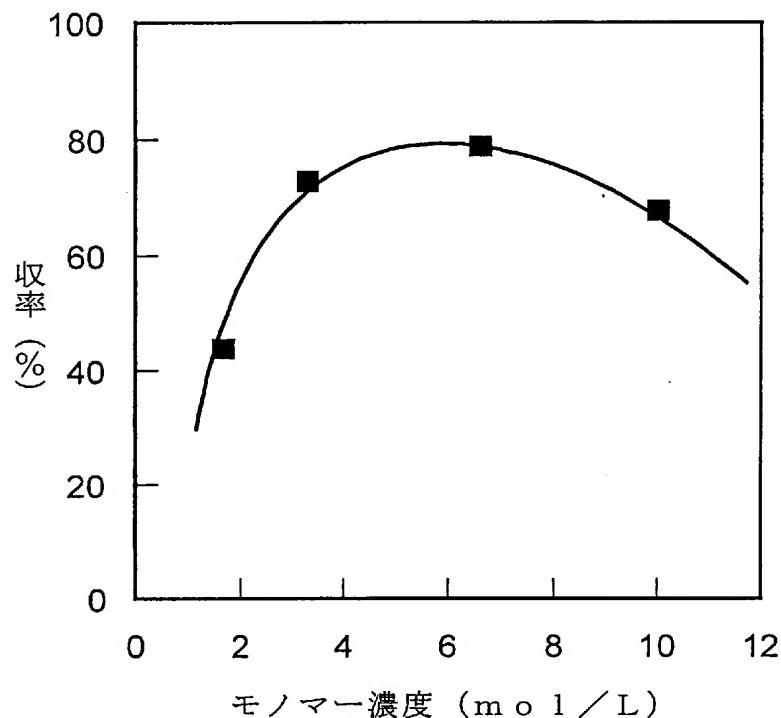
[図2]



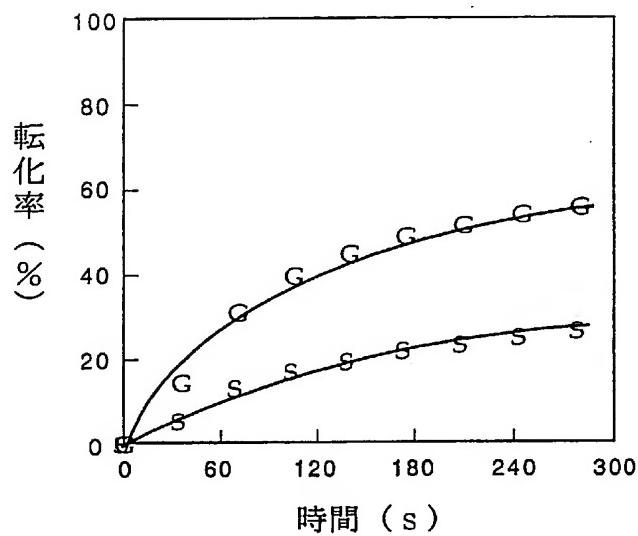
[図3]



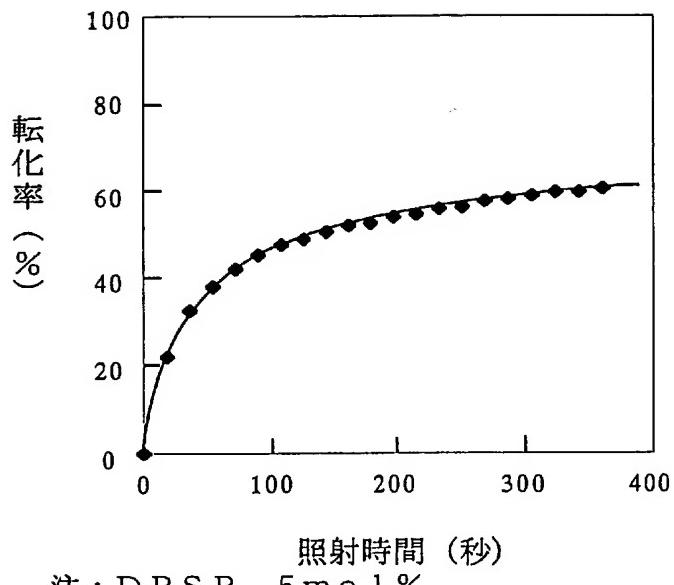
[図4]



[図5]



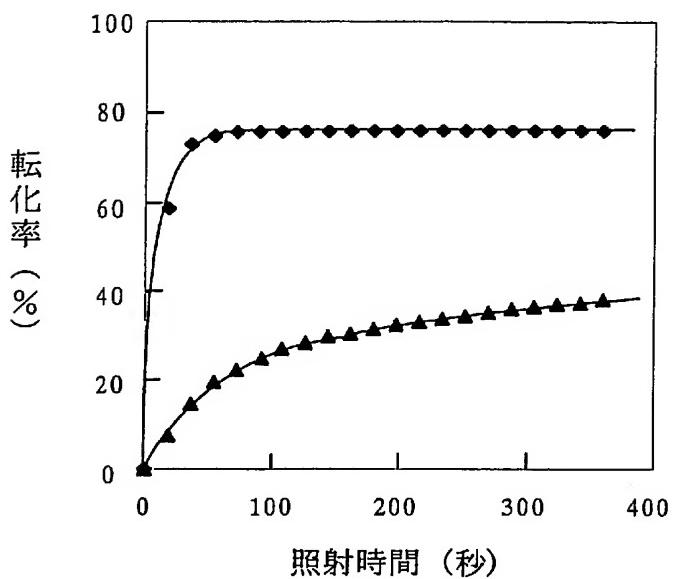
[図6]

 $T_3 - 5$ 

照射時間 (秒)

注 : D P S P 5 m o 1 %

[図7]

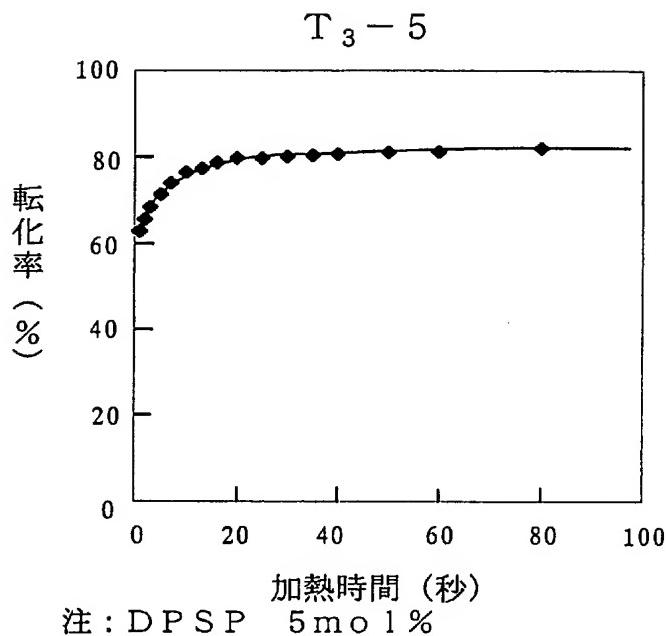
 $T_3 - 6$ 

照射時間 (秒)

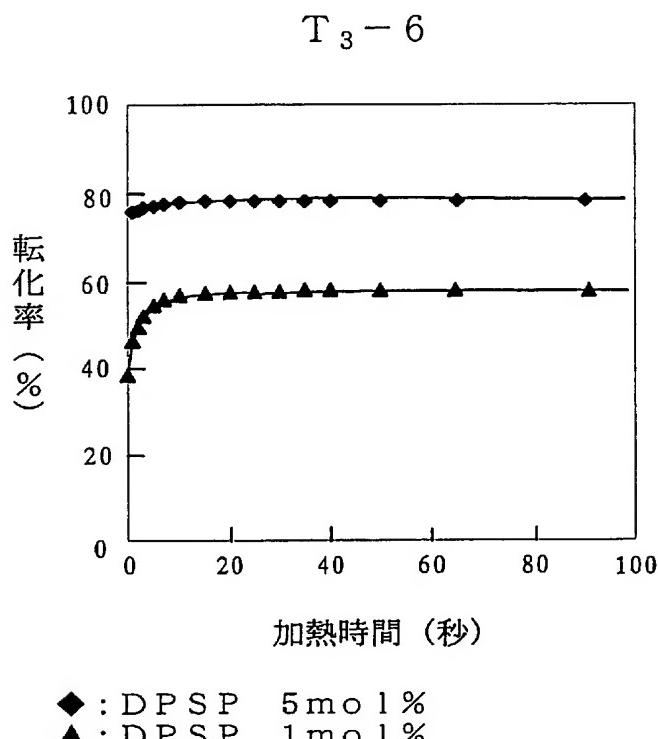
◆ : D P S P 5 m o 1 %

▲ : D P S P 1 m o 1 %

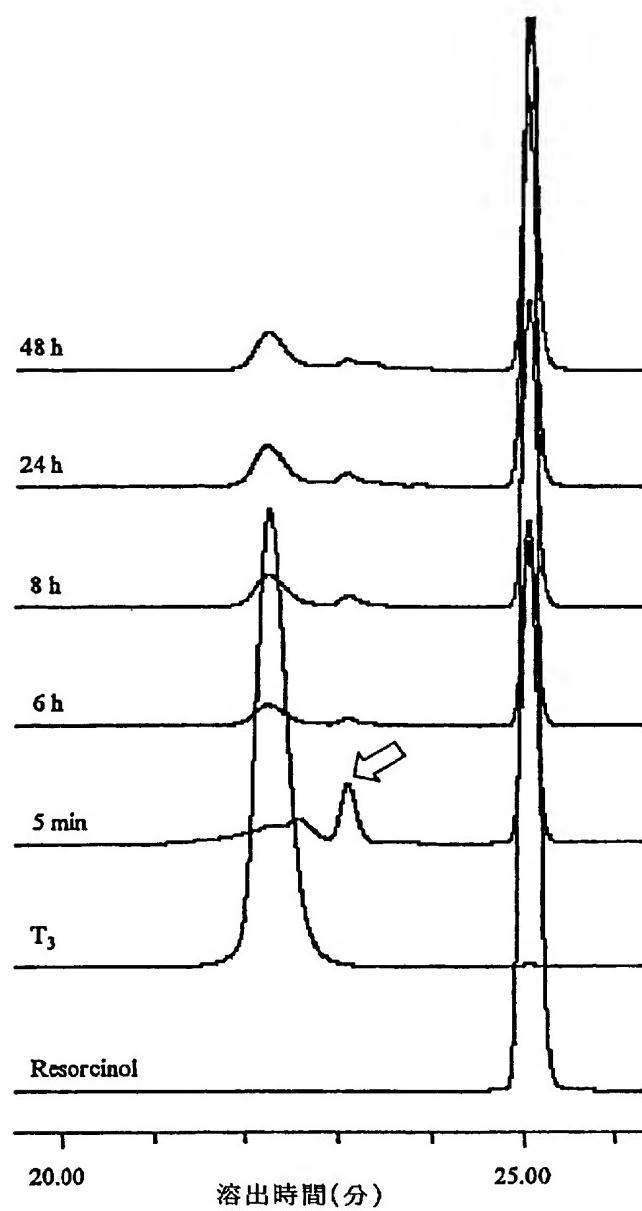
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C39/17, 37/20, C08G8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C39/17, 37/20, C08G8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), JICST FILE (JOIS), ELSEVIER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-27430 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Claims; Par. No. [0014], compound (9) (Family: none)	12-15 1-11, 16-22
A	JP 57-17661 A (Sartorius GmbH.), 29 January, 1982 (29.01.82), Claims; page 7, lower right column, line 17 to page 8, upper left column, line 11 & US 4392963 A & EP 37520 A3	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2005 (05.04.05)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C07C39/17, 37/20, C08G8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C07C39/17, 37/20, C08G8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN)

JICSTファイル(JOIS), ELSEVIER

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 5-27430 A(富士写真フィルム株式会社) 1993.02.05, 特許請求の範囲, 【0014】段落の化合物(9)(ファミーなし)	12-15 1-11, 16-22
A	JP 57-17661 A(ザルトリウス・ゲーエムベーハー) 1982.01.29, 特許請求の範囲, 第7頁右下欄第17行~第8頁左上欄第11行&US 4392963 A&EP 37520 A3	1-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2005

国際調査報告の発送日

19.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

近藤 政克

4V 9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483